1929 STYCZEŃ NR 1

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 13

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 4

WYCHODZI 1-GO i 15-GO KAŻDEGO MIESIĄCA

WARSZAWA

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(JOURNAL DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

L'ORGAN DE L'INSTITUT DES RECHERCHES CHIMIQUES À VARSOVIE ET DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

ADRES REDAKCJI: (manuskrypty, rysunki, korespondencja z autorami)
PROF. DR. KAZIMIERZ KLING, LWÓW. UL. DŁUGOSZA 6.

ADRES ADMINISTRACJI: (prenumerata i dostawa pisma, reklamacje, sprawy ogłoszeń i t. p.)
WARSZAWA, ŻOLIBÓRZ, ULICA ŁĄCZNOŚCI. — TELEFON 23-08.

KONTO CZEKOWE P. K. O. 14958

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO" WRAZ Z „WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM."

ABONNEMENTS:

	W KRAJU	ZAGRANICĄ	
Rocznie	25 zł.	35 zł.	Un an
Półrocznie	13 zł.	18 zł.	6 mois
Kwartalnie	7 zł.	10 zł.	3 mois

OD REDAKCJI

W dziale głównym „Przemysłu Chemicznego" drukujemy z zasady wyłącznie artykuły oryginalne, które nie ukazały się jeszcze nigdzie w druku.

Rękopisy nadsyłane powinny być pisane pismem wyraźnem (o ile można maszynowem — po dokładnem przejrzeniu przez autora) po jednej stronie kartek, z odstępem między wierszami. Cytaty należy podawać według skrótów uchwalonych przez Unję Międzynarodową (patrz Roczniki Chem. 2. 5/1922).

Redakcja prosi pp. Autorów o umieszczanie na końcu Swych oryginalnych artykułów obok streszczenia polskiego także krótkiego streszczenia w języku angielskim, francuskim lub niemieckim, zaopatrzonego tytułem pracy w tym samym języku.

Autorom prac oryginalnych dostarczamy bezpłatnie 25 sztuk odbitek. Większe ilości odbitek mogą autorowie zamówić w redakcji na koszt własny, zaopatrując manuskrypt odpowiednią wzmianką.

TREŚĆ ZESZYTU 1-EGO:

SOMMAIRE DU NUMÉRO 1:

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIII 1 STYCZEŃ 1929 ZESZYT 1

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Od Redakcji.

Wobec wzrostu polskiej produkcji publicystycznej w dziedzinie technologji chemicznej możemy obecnie ważyć się na krok sugerowany nam niejednokrotnie i rozszerzyć z bieżącym rocznikiem ramy naszego pisma do 24 zeszytów rocznie, które ukazywać się będą 1-go i 15-go każdego miesiąca.

Równocześnie z tą zmianą uważaliśmy za stosowne powiększyć format pisma.

Wreszcie wkroczyliśmy na drogę współpracy z pokrewnemi nam „Wiadomościami Przemysłu Chemicznego“, organem Związku Przemysłu Chemicznego Rzeczypospolitej Polskiej, jak to wyjaśnia podane poniżej wspólne oświadczenie obu redakcyj. Sądzimy, że uzupełnienie pisma treścią „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ będzie odpowiadało życzeniom większości naszych czytelników i że zmiany powyższe przyczynią się do wzmożenia aktualności i poczytności naszego pisma.

Redakcja Przemysłu Chemicznego.

W wyniku porozumienia, osiągniętego między Redakcjami: „Przemysłu Chemicznego“ i „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ — od dnia 1-go stycznia r. 1929 rozpoczynamy ścisłą współpracę obu czasopism w następującej formie:

Prenumeratorowie „Przemysłu Chemicznego“ otrzymywać będą bez żadnych dodatkowych opłat organ Związku Przemysłu Chemicznego Rzeczypospolitej Polskiej — „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“, poświęcony oświetlaniu spraw gospodarczych. Dotychczasowi odbiorcy „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ otrzymywać będą bez żadnych dodatkowych opłat w przeciągu jednego roku „Przemysł Chemiczny“ — organ Chemicznego Instytutu Badawczego i Polskiego Towarzystwa Chemicznego, poświęcony omawianiu zagadnień techniczno-chemicznych.

„Wiadomości Przemysłu Chemicznego“, ukazywać się będą, jak dotychczas, dwa razy na miesiąc, zaś „Przemysł Chemiczny“ od bieżącego roku również będzie się ukazywał dwa razy na miesiąc. Oba czasopisma zmieniają format, stosownie do przepisów Polskiego Komitetu Normalizacyjnego i ukazywać się będą w formacie A. 4 (210 × 297 mm).

„Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ zaprzestają przyjmowania bezpośredniej prenumeraty, którą uskuteczniać można tylko w stosunku do „Przemysłu Chemicznego“ — łącznie z „Wiadomościami Przemysłu Chemicznego“. „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ nadal rozsyłane będą bezpłatnie wszystkim członkom Związku Przemysłu Chemicznego oraz tym instytucjom i osobom, które otrzymują egzemplarze gratisowe. Łączna administracja „Przemysłu Chemicznego“ i „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ mieści się w Chemicznym Instytucie Badawczym w Warszawie (Żoliborz, ul. Łączności), natomiast administracja „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ w zakresie egzemplarzy rozsyłanych bezpłatnie oraz działu „Produkty wytwórczości krajowej“ mieści się nadal w Związku Przemysłu Chemicznego w Warszawie (ul. Czackiego, 14).

Redakcje obydwu czasopism sądzą, że omawiana symbioza przyczyni się w dużej mierze do sprawniejszego i pogłębionego pełnienia służby informacyjnej w stosunku do naszych czytelników.

Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ — *Redakcja „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“*

(—) Prof. Dr. Kazimierz Kling. — ***(—) Inż. Tadeusz Zamoyski.***

I. O brykietowaniu miału węglowego bez użycia lepiszcza.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, B. ROGA i M. CHORĄŻY.

Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego.

Komunikat 11.

(Nadeszło dnia 1 grudnia 1928 r.)

Cel pracy.

W technice produkuje się obecnie, na dużą skalę, brykiety, przyczem zawsze używa się do tego celu jakiegoś środka wiążącego. Użycie lepiszcza posiada jednak wiele ujemnych stron. Zazwyczaj bowiem cena dodawanego środka wiążącego jest niewspółmiernie wysoka w porównaniu z ceną brykietowanego miału; ma to miejsce w przypadku użycia paku jako lepiszcza. Często znów dodatek środka wiążącego pogarsza jakość otrzymywanych brykietów; dość wskazać na stosowane, jako spoiwo, różne ługi odpadkowe lub też nieorganiczne środki wiążące.

Z tych powodów otrzymywanie brykietów z miału węglowego bez użycia lepiszcza jest problemem ważnym, praktycznie i teoretycznie bardzo ciekawym, jakkolwiek niezawsze w równym stopniu aktualnym. Zależy to bowiem od chwilowych konjunktur na miał węglowy.

Podkreślić należy, że mimo licznych na ten temat zgłoszonych patentów, proponujących rozwiązanie przeważnie bardzo ogólnikowe i nieścisłe, a niekiedy nawet z gruntu fałszywe, zagadnienie to nie było dotąd systematycznie i gruntownie zbadane. Praca nasza ma na celu wypełnić istniejącą w tej dziedzinie lukę.

Celem naszym było znalezienie najlepszych warunków brykietowania miału węglowego bez użycia lepiszcza. Jeżeli chodzi o naukową stronę postawionego zagadnienia, uważamy, że strona laboratoryjna badań naszych dała odpowiedź pozytywną i zupełnie jasną. Otrzymane przez nas wyniki stanowić będą podstawę doświadczeń na skalę półtechniczną celem ostatecznego opracowania technicznej metody brykietowania miału węglowego bez użycia lepiszcza.

Literatura przedmiotu.

Jak wspomnieliśmy na wstępie, zagadnienie nie było badane systematycznie i gruntownie. Istnieje wprawdzie szereg patentów oraz jedna naukowa praca, wykonana przez M. Dunkla[1]), jednak po zestawieniu i porównaniu poszczególnych zastrzeżeń patentowych i wyników badań M. Dunkla, uderzyła nas duża rozbieżność w zasadniczych kwestjach, dotyczących warunków, w jakich brykietowanie węgla bez użycia lepiszcza może być uskutecznione. Jednym z istotnych punktów spornych jest temperatura, do jakiej należy węgiel przed sprasowaniem ogrzać, aby otrzymać brykiety optymalne dla danego węgla i odpowiadające najbardziej wymogom technicznym. Nie będziemy w tym miejscu wymieniać wszystkich patentów[2]), a zajmiemy się tylko temi, które stoją najbliżej poruszanego przez nas problemu, a które, jak się okazuje, znacznie się między sobą różnią.

Bardzo ogólnie potraktował sprawę J. Beaudequin[3]), zgłaszając patent następujący: substancje zawierające *C*, ogrzewa się do temperatury 300—500° i sprasowuje w zamkniętych formach.

Według „Pure Coal Briquettes Ltd"[4]), zarabia się miał węglowy z wodą na plastyczną masę, prasuje pod ciśnieniem 500 kg/cm^2, a produkt otrzymany ogrzewa, zależnie od rodzaju węgla, do 300 - 500° i powtórnie sprasowuje na gorąco pod ciśnieniem 1000—3000 kg/cm^2.

Charles Hovard Smith[5]) ogrzewa, wśród ciągłego mieszania, węgiel w temperaturze 425—480° w retorcie celem zmniejszenia ilości substancyj lotnych do 11—17%, następnie sprasowuje masę. W innem zastrzeżeniu patentowem[6]) tenże autor otrzymuje bezdymne

[1]) M. Dunkel Z. Oberschl. Berg.- Hüttenmänn. Ver. **65**. 360. (1926).

[2]) Patenty, dotyczące przedmiotu, a nie omawiane w tekście znajdują się w spisie patentów, umieszczonym na końcu artykułu.

[3]) J. Beaudequin. P. szw. 120,754.

[4]) „Pure Coal Briquettes Ltd" P. niem. 320,794.

[5]) Charles Hovard Smith. P. niem 379,310.

[6]) Charles Hovard Smith. P. niem. 388,916

brykiety z węgla w ten sposób, że naprzód węgiel częściowo odgazowuje w temp. 440° — 650°, następnie brykietuje z pakiem, a otrzymane brykiety ogrzewa do temp. 700°—1010°.

John F. O'Donnell [1]) brykietuje bez użycia lepiszcza mieszaninę antracytu i węgla bitumicznego w stosunku 1 : 1, trzymając masę pod ciśnieniem w temperaturze 1000° *F* przez 3 minuty.

H. Nielsen [2]) prowadzi proces ogrzewania węgla aż do otrzymania półkoksu. W połowie procesu materjał brykietuje i następnie półkoksuje do końca.

We Francji A. Defline, P. Sainte Claire Deville i D. Ganière [3]) poddają węgiel półkoksowaniu w umiarkowanej temperaturze 400—600°, a otrzymany materjał sprasowują w temp. 250—375°.

Według patentu niemieckiego O. Dobbelsteina [4]) należy rozdrobniony węgiel względnie mieszaninę z niego sporządzoną ogrzać przed prasowaniem do temperatury, w której właśnie rozpoczyna się wydzielanie gazow destylacyjnych.

F. Hoffmann, H. Heyn, W. Grote i M. Dunkel [5]) zgłaszają patent następującej treści: „Sposób brykietowania miału węglowego znamienny tem, że przez ogrzewanie wprowadza się ten miał w stan plastyczny, przyczem gazy dystylacyjne jeszcze się nie wydzielają i w tym stanie prasuje się go na gorąco". Stanowisko ostatnio wspomnianych autorów uzasadnia niejako jeden z nich M. Dunkel [6]), starając się wykazać w swej pracy, że brykietowanie prowadzić można w temperaturach i ciśnieniach znacznie niższych od dotychczas stosowanych.

Ponieważ jest to jedyny artykuł, jaki znaleźliśmy w literaturze o brykietowaniu miału węglowego bez użycia lepiszcza, a doświadczenia robione były na węglu, który i nam służył jako materjał wyjściowy do badań, pozwolimy sobie bliżej zająć się tą pracą.

[1]) J. O'Donnell, P. am. 1,557.320 (1924).

[2]) H. Nielsen. Chem. Trade J. 75, 549 (1924).

[3]) A. J. Defline, P. Sainte Claire Deville i D. T. Ganière P. franc. 563.754.

[4]) O. Dobbelstein P. niem. 346.242.

[5]) F. Hoffman, M. Heyn, W. Grote i M. Dunkel. P. niem. 455.015.

[6]) M. Dunkel. Z. Oberschl. Berg. u. Hüttenmänn. Ver. 65, 360, (1926).

M. Dunkel stwierdza, że zastosowanie odpowiedniej temperatury podczas brykietowania zależy od natury użytego węgla, dlatego też przed przystąpieniem do brykietowania określał naturę każdego węgla, przez badanie dwu jego własności: plastyczności i stopnia rozkładu w temperaturze doświadczenia.

Plastyczność oznaczał metodą własną [1]) przez określenie punktu mięknięcia węgla oraz metodą Foxwella [2]).

Badania te wykazały, że im węgiel jest bardziej spiekający, tem temperatura brykietowania może leżeć niżej.

Autor niestety nie podaje optymalnej temperatury brykietowania dla danego węgla, a tylko dla przykładu cytuje kilka temperatur, z których żadna nie leży powyżej 375°. Tej górnej granicy nie należy zdaniem autora przekraczać z wielu przyczyn: wydobywające się w tych warunkach obficie gazy rozrywają brykiet po opuszczeniu przezeń prasy. Materjał węgla przylepia się do ścian matrycy. Przełom brykietu staje się błyszczący, a brykiet kruchy. Traci się w tych warunkach dużą ilość dystylatów.

W literaturze patentowej znajdujemy bardzo skąpe dane, dotyczące ciśnienia potrzebnego do sprasowania na gorąco miału węglowego bez użycia lepiszcza. W kilku zaledwie patentach podano ciśnienie, przyczem i tu zauważyć musimy równie wielką rozbieżność poglądów poszczególnych autorów, jak to miało miejsce odnośnie do temperatury brykietowania n. p. O. Dobbelstein [3]) brykietuje miał węglowy na zimno pod ciśnieniem 4000—5000 atm.

Według zastrzeżenia patentowego „Pure Coal Briquettes Ltd" [4]) w temperaturze brykietowania 250—500° ciśnienie waha się od 1000—3000 kg/cm^2; w drugim patencie [5]) tej firmy ciśnienie, przy stopniowem prasowaniu, wynosi początkowo 166—830 kg/cm^2, następnie 1328—1666 kg/cm^2.

F. Hoffmann, M. Heyn, W. Grote i M. Dunkel [6]) podają, że do zbrykietowania miału z węgla niekoksującego w tempera-

[1]) M. Dunkel. Brennstoff-Chem. 5, 186 (1924)

[2]) G. E. Foxwell. Fuel 3, 122 i nast. (1924).

[3]) O. Dobbelstein. P. niem. 329.054.

[4]) „Pure Coal Briquettes Ltd." P. niem. 320,794.

[5]) „Pure Coal Briquettes Ltd." P. niem. 322.545.

[6]) F. Hoffman, M. Heyn, W. Grote i M. Dunkel. P. niem. 455,015.

turze 350° — 360°, potrzebne jest ciśnienie 100—150 kg/cm^2.

M. Dunkel w cytowanej poprzednio pracy podaje, że ciśnienie zależy od temperatury brykietowania. Im temperatura jest wyższa, tem użyte ciśnienie może być mniejsze, przy jednakowej wytrzymałości brykietu. Według autora „między 320° a 375° ciśnienie p. spada tak szybko, że powyżej 375° zbliża się do zera". Poniżej 320° ciśnienia są tak wielkie, 1500—5000 atm., że praktyczne stosowanie ich wydaje się nieprawdopodobne.

Co się tyczy stopnia rozdrobnienia węgla, to w literaturze patentowej bądź tego czynnika nie przytaczają, bądź też mówi się o drobno zmielonym węglu. Według M. Dunkel'a w temperaturze poniżej 320° konieczne jest silne rozdrobnienie brykietowanego węgla, w temperaturze 320°—375° brykiety otrzymywane z ziarna poniżej 1 *mm* są słabe, powyżej 1—4 *mm* zyskują bardzo na wytrzymałości i nie różnią się między sobą co do jakości.

Do doświadczeń używał M. Dunkel prasy własnej konstrukcji, przystosowanej do brykietowania na gorąco. Niestety autor nie podaje zupełnie jej opisu, ani metody pracy, wobec czego nie wiemy, z jaką dokładnością badać można było stosowane temperatury i ciśnienia.

Brak też zupełnie danych o sposobie badania na wytrzymałość mechaniczną brykietów, otrzymanych w różnych warunkach fizycznych.

W końcowej części pracy autor stwierdza, że zdolność wiążąca węgla w temperaturze doświadczenia jest tak duża, że można otrzymywać brykiety z mieszaniny półkoksu i węgla kamiennego, przyczem ilość dodawanego węgla waha się od 15—30% zależnie od natury użytego węgla.

Stwierdza również, że doskonałe brykiety daje mieszanina 1 : 1 koksu i węgla.

Brykiety otrzymane poddawano dystylacji w niskich temperaturach, przyczem z węgla niespiekającego uzyskiwano dobry półkoks, przy koksowaniu zaś twardy koks. I tu brak także wszelkich liczbowych danych dla porównania mechanicznych własności półkoksowanych i koksowanych brykietów z własnościami półkoksu i koksu technicznego. Nie podano również warunków koksowania: czasu, temperatury i szybkości ogrzewania.

Jak widać z podanego przeglądu literatury, sprawa brykietowania miału węglowego bez użycia lepiszcza nie była dotąd ściśle zbadana i to jest zapewne przyczyną, że mimo licznych zgłoszeń patentowych problem ten nie doczekał się dotychczas realizacji technicznej.

Własności, jakie posiadać powinny dobre brykiety.

Brykiety, które mają być stosowane czy to w technice, czy w gospodarstwie domowem, muszą posiadać pewne określone własności. Niżej formułujemy wymagania, jakie stawia się dobrym brykietom:

1. Duża wytrzymałość mechaniczna, taka, ażeby czynności, związane z ładowaniem i transportowaniem, nie powodowały naruszenia całości brykietu.
2. Wysoka wartość opałowa.
3. Dobra palność.
4. Mała ilość popiołu; popiół bowiem zwiększa koszta transportu brykietów, zmniejsza ich wytrzymałość mechaniczną, obniża ich wartość opałową i t. p.
5. Mała zawartość wilgoci i mała higroskopijność.
6. Duża oporność na działanie warunków atmosferycznych (Wetterbeständigkeit).

Ogólnie biorąc, możemy powiedzieć, że dobry brykiet powinien posiadać własności dobrego węgla kamiennego (orzecha względnie kostki).

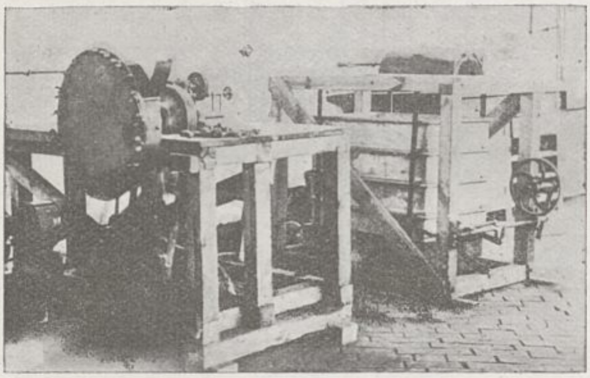
Sposób oznaczenia wyżej wymienionych własności brykietów.

Zanim przystąpiliśmy do systematycznego badania warunków brykietowania miału węglowego bez użycia lepiszcza, oraz znalezienia najlepszych warunków brykietowania miału węglowego zagłębi polskich, musieliśmy wpierw opracować i ustalić metody badania brykietów. Ważny zwłaszcza był wybór metody badania wytrzymałości mechanicznej niewielkich, bo 25 gramowych brykietów laboratoryjnych; chodziło przytem nietylko o porównanie ich między sobą, lecz także o zestawienie własności naszych brykietów z brykietami technicznemi.

Wytrzymałość mechaniczną brykietów, otrzymanych kolejno w różnych warunkach temperatury, czasu, ciśnienia, określaliśmy, poddając je próbom a) na ścieralność, b) na uderzenie. Wzorowaliśmy się tu na metodach stosowanych w koksownictwie.

Próba na ścieranie daje miarę wytrzymałości mechanicznej brykietów na działanie sił, występujących głównie podczas transportów; próba na uderzenie jest kryterjum wytrzymałości brykietów podczas różnych czynności przeładunkowych.

Próbę na ścieralność wykonaliśmy w bębnie obrotowym (rys. 1) o średnicy 50 *cm*, posiadającym wewnątrz 4 kątówki.



Rys. 1. Bęben obrotowy do badania brykietów na ścieralność.

Do bębna wkładaliśmy badane brykiety, zazwyczaj około 10-ciu, i po zamknięciu obydwóch otworów na obwodzie, przeznaczonych do ładowania i wyładowania brykietów, wprawialiśmy bęben w ruch obrotowy. Czas ruchu 2 minuty, ilość obrotów 60/min, zatem całkowita ilość obrotów przy badaniu na ścieralność = 120. Każdy brykiet ważono przed i po ukończonej próbie.

Wytrzymałość mechaniczną wyrażamy liczbą otrzymaną z obliczenia procentowego wagi brykietu po próbie, w stosunku do wagi brykietu przed badaniem na ścieralność. Np. 92% oznacza, że po próbie na ścieralność zachowało się 92% wagi wziętego do doświadczenia brykietu, że zatem 8% brykietu uległo starciu i odpadło od brykietu w formie okruszyn i miału.

Próbę na uderzenie wykonywaliśmy, badając wytrzymałość brykietu przy wolnym spadku na grubą płytę metalową, z wysokości 1 *m*.

Podana na wykresach wytrzymałość brykietów na uderzenie, wyrażona jest liczbą *n*, oznaczającą, że brykiet po *n* wolnych spadkach na płytę metalową z wysokości 1 *m*, uległ rozbiciu na kawałki.

Palność. Określenie palności brykietów napotyka na duże trudności, niema bowiem dotąd dokładnej metody oznaczania tej własności paliwa stałego. Uważamy jednak, że palność brykietów dostatecznie można scharakteryzować, oznaczając ich punkt zapłonienia, oraz czyniąc spostrzeżenia nad spalaniem brykietów na zwyczajnych rusztach.

Punkt zapłonienia brykietów oznaczyliśmy w przyrządzie W. Świętosławskiego i B. Rogi[1]). W metodzie tej stosuje się nie powietrze, lecz tlen, dzięki czemu zjawisko przebiega bardzo wyraźnie, a otrzymane punkty zapłonienia, wprawdzie odpowiednio niższe, niż w atmosferze powietrza, wyznaczyć się dają z dużą dokładnością.

Spalanie na ruszcie wykonywaliśmy, aby się przekonać, czy brykiety podczas spalania nie rozpadają się i nie tracą swego kształtu.

Higroskopijność. Doświadczenia te wykonywaliśmy w ten sposób, że w naczyniu zamkniętem umieszczaliśmy badane brykiety w atmosferze nasyconej parą wodną w temp. pokojowej. Co 24 godz. oznaczano przyrost na wadze brykietów.

Oporność na działanie warunków atmosferycznych. Dla oznaczenia tej własności pozostawialiśmy brykiety przez kilka dni na wolnem powietrzu działaniu zmiennych warunków atmosferycznych, poczem określaliśmy ich wytrzymałość mechaniczną.

Inne własności jako to: wartość opałową, wilgoć, popiół i t. p. oznaczaliśmy w sposób ogólnie znany.

Laboratoryjna reprodukcja brykietów technicznych.

Ażeby uzyskać praktyczną miarę własności brykietów, wprowadziliśmy do naszych badań porównawczych tak zwane brykiety reprodukowane. Jak wiadomo w technice otrzymuje się na dużą skalę brykiety z miału węglowego z dodatkiem 6—10% paku jako lepiszcza. Trudno porównywać bezpośrednio własności takiego brykietu technicznego (o wadze jednego, trzech lub sześciu *kg*) z własnościami (np. jeżeli chodzi o wytrzymałość mechaniczną) naszego laboratoryjnego brykietu o wadze około 25 *g*. Trudność tę ominęliśmy w ten sposób, że rozdrobniliśmy brykiet tech-

[1]) W. Świętosławski i B. Roga. Przemysł Chem. **12**. 18, (1928).

niczny; z uzyskanej w ten sposób masy odważyliśmy 25 *g*, a po dodaniu około 10% wody, ogrzewaliśmy ją w naszej matrycy laboratoryjnej do temperatury 80—90° i sprasowaliśmy pod ciśnieniem 250—300 atm. Takie są bowiem mniejwięcej warunki otrzymania brykietu technicznego. Brykiet reprodukowany, po wyschnięciu, nie różni się swym składem od brykietów technicznych, a dzięki swej formie i ciężarowi nadaje się doskonale do porównania własności brykietów technicznych z brykietami, otrzymywanemi z miału węglowego bez użycia lepiszcza. O wytrzymałości bowiem mechanicznej decyduje w dużej mierze wielkość brykietu, oraz stosunek powierzchni do masy *s* : *m*. Tablica 1. podaje własności brykietów technicznych, reprodukowanych w laboratorjum, a posiadających masę i kształt brykietów naszych.

TABELA 1.
Laboratoryjna reprodukcja brykietów technicznych.

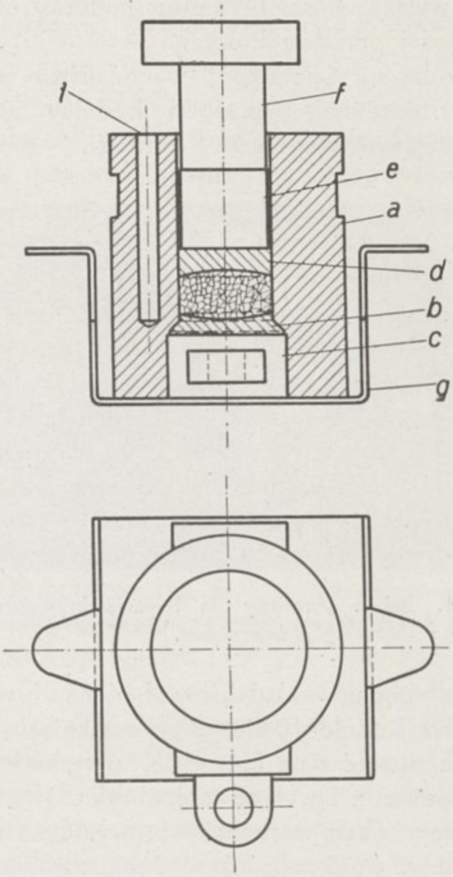
L. p.	Brykiety fabryczne	Wilgoć %	Popiół %	Warunki reprodukcji			Wytrzymałość mechaniczna brykietów reprodukow.		Wartość kaloryczna górna
				Temperat.	Czas ogrzewania w min.	Ciśnienie w kg/cm^2	na ścieranie %	na uderzenie *n*	
1	B. „K“	3,68	15,40	80°	20	250	89,9	8	6525
2	B. „R“	3,50	8,16	80°	20	250	93,5	11	7034

Aparatura i metoda pracy.

Matryca.

Brykietowanie miału węglowego wymaga określonych warunków fizycznych, w pierwszym rzędzie odpowiedniej temperatury. Chcąc zatem zapewnić sobie stałość temperatury, skonstruowaliśmy specjalną matrycę, która pozwalała utrzymać niezmienność temperatury podczas prasowania. Rys. 2. przedstawia skonstruowaną przez nas matrycę w przekroju pionowym i widoku z góry.

Matryca składa się z masywu żelaznego *a*, wewnątrz wydrążonego. Średnica zewnętrzna masywu wynosi 100 *mm*, wewnętrzna 37 *mm*. Dalsze części składowe matrycy, jak to widzimy z rysunku, są: kształtówka dolna *b*, przylegająca stożkowo do matrycy, a spoczywająca na podkładce żelaznej *c*. Na kształtówce dolnej *b*, umieszcza się miał węglowy, przeznaczony do ogrzania i prasowania na gorąco. Warstewkę miału węglowego od góry przyciska kształtówka górna *d*, wkładka *e*, i stempel *f*. Cała matryca spoczywa na blasze *g*, u góry odpowiednio wygiętej, co pozwala umieszczać matrycę na trójnogu żelaznym dla jej ogrzewania,



Rys. 2. Matryca.

a następnie umożliwia przeniesienie matrycy ogrzanej do prasy hydraulicznej, celem zbrykietowania miału. Dla podnoszenia masywu *a*, podczas wypychania gotowego brykietu z matrycy, służy wyżłobienie rowkowe, z dopasowanemi do niego szczypcami uchwytowemi (na rys. nie uwidocznione).

W masywie *a*, widzimy jeszcze otwór *t*, w którym umieszcza się termometr dla mierzenia temperatury matrycy. Wszystkie części składowe matrycy (*a*, *b*, *c*, *d* i *f*) sporządzono ze stali narzędziowej, t. j. materjału, opornego na działanie dużych ciśnień w temperaturach, z jakiemi ma się tu do czynienia.

Ogrzewanie miału węglowego i brykietowanie.

Na trójnogu żelaznym umieszcza się blachę *g*, (rys. 2) następnie podkładkę *c*, kształtówkę dolną *b*, i masyw *a*.

Do otworu *t* wstawia się termometr, okrywa się matrycę azbestem i ogrzewa ją palnikami gazowemi do żądanej temperatury, np. 420⁰. Gdy matryca uzyska tę temperaturę, wsypuje się do środka ładunek węgla. Matrycę utrzymuje się w danej temperaturze z dokładnością $\pm 2^0$. Miał węglowy, dzięki mieszaniu zawartości matrycy co 10 min., uzyskuje w tych warunkach, w dość krótkim czasie (20—25 min.), temperaturę matrycy; w tej temperaturze pozostaje określoną ilość czasu (15, 30, 45 i t. d. min.). Po usunięciu termometru i osłony azbestowej i po dokładnem wymieszaniu zawartości wkłada się do matrycy kształtówkę górną *d*, wstawkę *e* i stempel *f*, przenosi matrycę wraz z blachą *g* do prasy hydraulicznej i sprasowuje na gorąco miał węglowy. Po sprasowaniu miału unosi się do góry masyw *a*, usuwa blachę *g*, podstawkę *c* i kształtówkę *b* i dalszym ruchem stempla wyciska się brykiet w utworzoną w dolnej części matrycy wolną przestrzeń.

Zaznaczyć trzeba, że przeniesienie matrycy i brykietowanie trwa dość krótko (1—3 min.), tak, że temperatura miału węglowego pozostającego w matrycy masywnej, o dużej pojemności cieplnej, opada w tych warunkach nie więcej jak o 5^0, a zatem temperatura, w której wykonano brykiet mogła być oznaczona z dużą dokładnością.

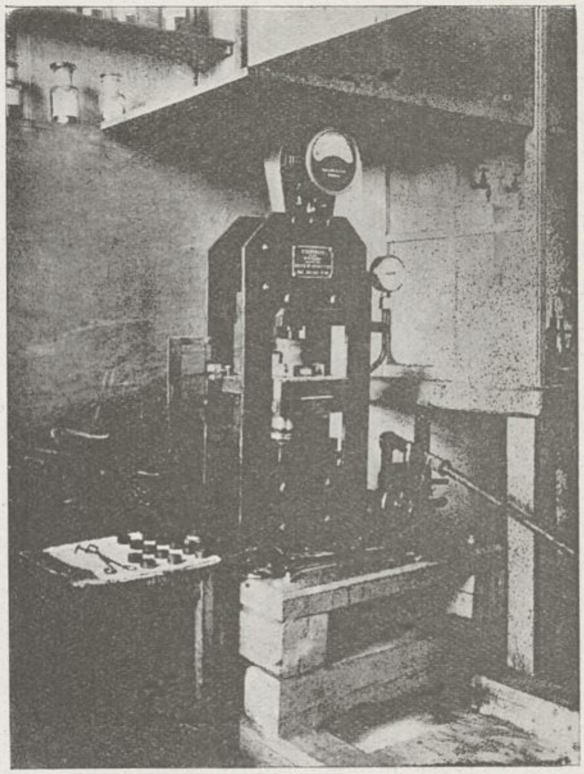
Prasa.

Sprasowywanie ogrzanego w matrycy miału węglowego odbywało się w prasie hydraulicznej [1]), rys. 3.

Prasa ta dała nam możność otrzymywania brykietów w dowolnych warunkach ciśnienia, w granicach od 100 do 3000 kg/cm^2, z dokładnością $\pm$ 5 kg/cm^2 w ciśnieniach niższych, zaś $\pm$ 25 kg/cm^2, w ciśnieniach wyższych.

Metoda pracy.

Własności brykietów, otrzymywanych z miału węglowego bez użycia lepiszcza, zależą z jednej strony od natury brykietowanego miału, z drugiej zaś strony, od całego szeregu warunków fizycznych, w jakich wykonywa się brykietowanie, zwłaszcza od temperatury i ciśnienia. Kiedy się brykietuje miał węglowy z użyciem lepiszcza, wówczas zależność własności brykietów od natury sprasowywanego węgla jest stosunkowo nieznaczna. W tym przypadku własności i natura użytego lepiszcza odgrywa główną rolę. Inaczej rzecz się przedstawia, kiedy sprasowuje się miał węglowy bez użycia lepiszcza, względnie, powiedzmy ściśle, z użyciem lepiszcza własnego, zawartego w węglu.



Rys. 3. Prasa hydrauliczna.

W tym przypadku własności brykietowanego miału posiadają bardzo duży wpływ na jakość otrzymywanych brykietów. Ażeby wykazać wpływ natury samego węgla, przeprowadziliśmy badania nasze na szeregu typowych węgli polskich począwszy od dobrze koksujących, a skończywszy na zupełnie niekoksujących węglach górnośląskich i dąbrowskich.

Wzięte do badania węgle zanalizowaliśmy dokładnie i określiliśmy starannie własności, które z punktu widzenia brykietowania miału węglowego bez użycia lepiszcza są szczególnie ważne, a mianowicie: plastyczność węgli badanych i ich zdolność spiekania.

Równie ważną rolę przy brykietowaniu miału węglowego bez użycia lepiszcza posiadają czynniki fizyczne, a więc temperatura, ciśnienie, czas ogrzewania, oraz stopień rozdrobnienia węgla. Doświadczenia nasze prowadziliśmy w ten sposób, że dla każdego typu

[1]) Zakupionej w firmie Hydraulik, Sp. z o. o. w Duisburgu.

węgla określiliśmy wpływ wszystkich po kolei czynników fizycznych. Zmieniając systematycznie warunki doświadczenia, otrzymywaliśmy serję brykietów, badaliśmy ich własności i w ten sposób określaliśmy optymalne warunki brykietowania danego węgla. A ponieważ za bezwzględnie konieczną własność brykietów uważamy ich wytrzymałość mechaniczną, przeto wszystkie otrzymywane serje brykietów, charakteryzowaliśmy przedewszystkiem z punktu widzenia ich wytrzymałości mechanicznej. Kolejność doświadczeń wyjaśni następujący przykład. Przeznaczony do brykietowania węgiel rozdrabnialiśmy na ziarno 0—1 *mm* i odważaliśmy w ilości 25 *g* na jeden brykiet. Najpierw badaliśmy wpływ temperatury. W tym celu otrzymywaliśmy brykiety w różnych temperaturach co 10°, zachowując niezmienny czas ogrzewania (30 min., licząc od chwili wrzucenia miału węglowego do ogrzanej matrycy) i niezmienne ciśnienie (1200 kg/cm^2). Brykiety otrzymane w ten sposób badaliśmy na ścieralność i na uderzenie.

Następnie badaliśmy wpływ czasu ogrzewania na jakość brykietu, stosując optymalną temperaturę, wyznaczoną przez doświadczenie poprzednie. Wreszcie w znalezionych najlepszych warunkach temperatury i czasu badaliśmy wpływ ciśnienia i określaliśmy, jaka jest dolna granica ciśnień, poniżej której zejść nie można, ponieważ wytrzymałość mechaniczna brykietów byłaby już niewystarczająca.

Prócz wpływu temperatury, czasu ogrzewania i ciśnienia badaliśmy również zależność własności brykietów od stopnia rozdrobnienia użytego miału węglowego. W znalezionych w ten sposób, optymalnych dla danego węgla, warunkach sporządzaliśmy każdorazowo większe ilości brykietów. Tak otrzymane produkty końcowe poddaliśmy badaniu, czy i o ile odpowiadają one wymogom, jakie się stawia dobrym brykietom. Porównywaliśmy również własności naszych brykietów z własnościami brykietów technicznych.

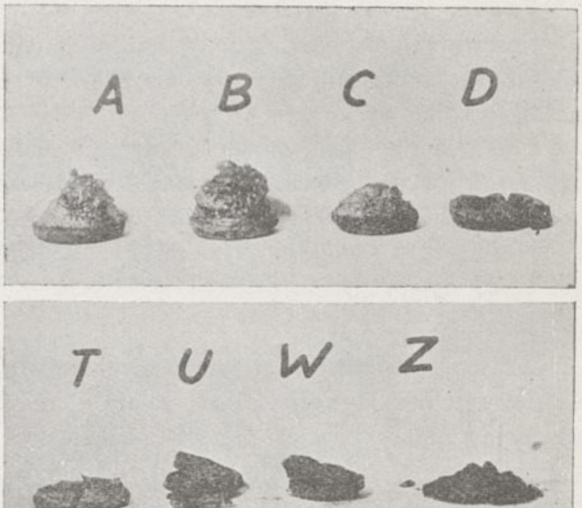
Brykietowanie górnośląskiego miału węglowego.

Charakterystyka materjału wyjściowego.

Głównym celem naszej pracy było znalezienie warunków brykietowania miału węgla niekoksującego bez użycia lepiszcza; przeprowadziliśmy jednak analogiczne badania i dla węgli koksujących. Takie ujęcie zagadnienia dało nam możność ustalenia ogólnych zasad brykietowania miału węglowego bez lepiszcza.

Zbadane węgle górnośląskie obejmują wszystkie gatunki, od doskonale koksującego węgla (oznaczonego literą *A*), do zupełnie niespiekającego węgla *Z*, dającego koks piaskowy. Węgle badane dla krótkości opisu oznaczyliśmy literami alfabetu. Nazw kopalń i pokładów na tem miejscu nie przytaczamy, uważając, że zupełnie wystarczają w tym względzie dane analityczne, krzywe plastyczności oraz fotografje koksów tygielkowych. (Nazwy kopalń podaliśmy natomiast Górnośl. Zw. Przemysłowców Górn. Hutn. do wiadomości). Węgle oznaczone literami *A*, *B*, *C* i *D* są to węgle dobrze lub średnio koksujące, *T*, *U*, *W*, *Z* są typowymi węglami niekoksującemi. Załączona tablica (2), zawierająca różne dane analityczne, charakteryzuje wystarczająco węgle, użyte jako materjał wyjściowy do brykietowania.

Dla lepszej charakterystyki węgli poddanych brykietowaniu załączamy, prócz danych analitycznych, również fotografie koksów tygielkowych, otrzymanych metodą Mucka.



Rys. 4. Koksy tygielkowe z węgli górnośląskich.

Wreszcie podajemy dwie cechy charakterystyczne dla każdego węgla, mianowicie: liczbę

TABLICA 2.

WĘGLE GÓRNOŚLĄSKIE.

L. p.	Rodzaj węgla	Miał węglowy	Wilgoć % [1]	Popiół % [1]	Próba koksowania (Mucka) [2]		Wygląd zewnętrzny koksu	Liczba spiekania [3]	Plastyczność węgla [4]			Wartość kaloryczna górna kal.
					Koks %	Części lotne %			Temperat. początku plastyczności	Temperat. maksymum plastyczności	Maksymum plastyczności w m/m słupa H_2O	
1	węgle koksujące	*A*	2,9	3,2	66,0	34,0	Bardzo dobrze spieczony, zlany, wydęty, srebrzysty	B_{10}=289	391°	437°	673	7892
2		*B*	2,5	3,6	62,6	37,4	Bardzo dobrze spieczony, nieco silniej wydęty, srebrzystoszary	B_5 =288	393°	432°	298	7765
3		*C*	2,8	4,5	63,8	36,2	Dobrze spieczony, nieznacznie wydęty, jasno-szary	B_5 =263	393°	417°	17	7643
4		*D*	3,2	13,2	65,9	34,1	Spieczony, ciemnoszary	B_5 =247	392°	423°	246	7108
5	węgle niekoksujące	*T*	2,4	5,8	64,6	35,4	Spieczony, kruchy, ciemno-szary	B_5 = 17	398°	421°	2	7536
6		*U*	4,0	5,9	62,6	37,4	Słabo spieczony, kruchy, ciemno-szary	B_5 = 11	393°	418°	2,5	7354
7		*W*	3,5	11,3	66,0	34,0	Słabo spieczony, b. kruchy, ciemno-szary	B_5 = 7	394°	424°	4,5	6775
8		*Z*	5,2	15,3	69,9	30,1	Zupełnie niespieczony (proszek), czarny	B_5 = 0	—	—	0	6505

[1]) Liczono na substancję suszoną na powietrzu.
[2]) Liczono na substancję suszoną w 105° *C*.
[3]) Oznaczono metodą Dr. Kattwinkla.
[4]) Oznaczono metodą Foxwella.

spiekania i plastyczność. Liczbę spiekania oznaczaliśmy metodą Kattwinkla [1]), co do której mamy wprawdzie pewne zastrzeżenia, która jednak oddaje znaczne usługi przy określaniu zdolności węgla do koksowania. Litera B_{10} oznacza, że do próby wzięto 10 *g* piasku na 1 *g* węgla badanego, litera B_5 oznacza, że stosunek piasku do węgla miał się jak 5 : 1. Plastyczność oznaczano metodą Foxwella [2]), zmodyfikowaną przez Layng'a i Hathorne'a [3]) i nieco przez nas zmienioną.

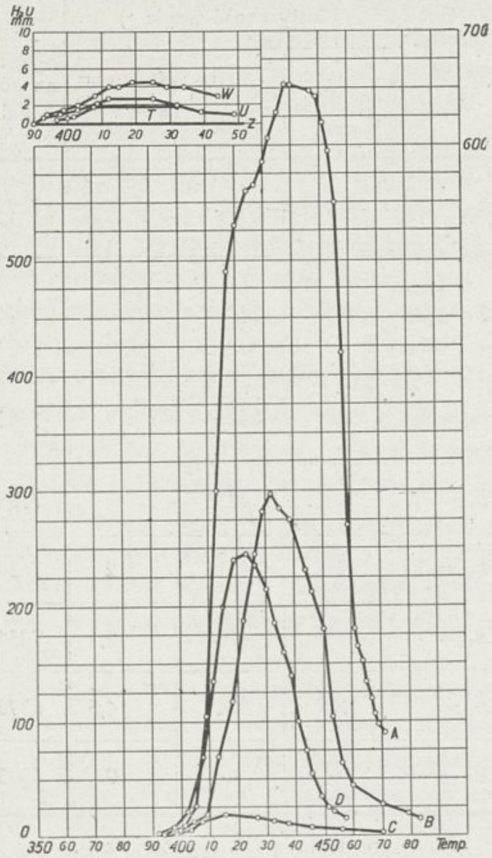
Metoda Foxwella polega na mierzeniu oporu, jaki napotyka gaz obojętny, np. azot, przechodząc przez warstewkę węgla umieszczoną w wąskiej szklannej rurze ogrzewanej elektrycznie. Jak uwidoczniono na rys. 5 do temp. około 380° gaz przechodzi przez węgiel bez żadnego oporu (0 *mm* słupa wody na manometrze umieszczonym tuż przed wspomnianą rurą z węglem).

W miarę dalszego ogrzewania węgiel zaczyna stawać się plastyczny, przyczem ziarenka zlepiają się ze sobą i zamykają wszystkie wolne przestrzenie, jakie istniały przy swobodnem ułożeniu węgla. W tych warunkach warstewka węgla stawia przepływającemu gazowi coraz większy opór. Ciśnienie gazu osiąga maksymum w temp., w której cząsteczki węgla są najbardziej ze sobą spojone, następnie szybko spada z chwilą, gdy w odpowiedniej temperaturze następuje półkoksowanie węgla, przyczem tworzą się pory otwierające swobodną drogę dla gazów. W tablicy widzimy trzy kolumny: pierwsza podaje temperatury, w których rozpoczyna się zjawisko plastyczności, druga temperatury, w których plastyczność węgla osiąga maksymum, trzecia wyraża to maksymum liczbowo, a mianowicie w milimetrach słupa wody.

---

[1]) R. Kattwinkel. Gas- u. Wasserfach **69**. 145. (1926).
[2]) G. E. Foxwell. Fuel. **3**. 122 i nast. (1924),
[3]) E. T, Layng i W. S. Hathorne. Ind. Eng. Chem. **17**. 165. (1925).

Krzywe plastyczności tak charakterystyczne dla każdego węgla podaje rys. 5.



Rys. 5. Krzywe plastyczności węgli górnośląskich.

W naszej pracowni wykonano szczegółowe badania nad zjawiskiem plastyczności węgli, a wyniki tej pracy wkrótce będą ogłoszone drukiem. Dlatego wskażemy tu tylko na pewne rzeczy ogólne i tak z rys. 5 widzimy, że u węgli niekoksujących *T*, *U*, *W*, *Z* zjawisko plastyczności prawie nie występuje. Świadczą o tem cztery krzywe, wykreślone w zwiększonej skali, a znajdujące się w górnej części rysunku; pole, zakreślone krzywą plastyczności wspomnianych węgli, jest minimalne lub też dosłownie równe zeru (węgiel *Z*). Zwracamy uwagę na to, że w cytowanej na wstępie pracy Dunkla znajduje się wykres krzywych plastyczności, gdzie jako początek zjawiska podano temp. 320°; z drugiej strony, w patencie niem. 455,015, czytamy, że węgiel przed prasowaniem ogrzewa się do temperatury plastyczności, przyczem, jako przykład, podano temp. 360°. Według naszych doświadczeń żaden z badanych przez nas węgli górnośląskich nie przechodzi w stan plastyczny w tak niskiej temperaturze.

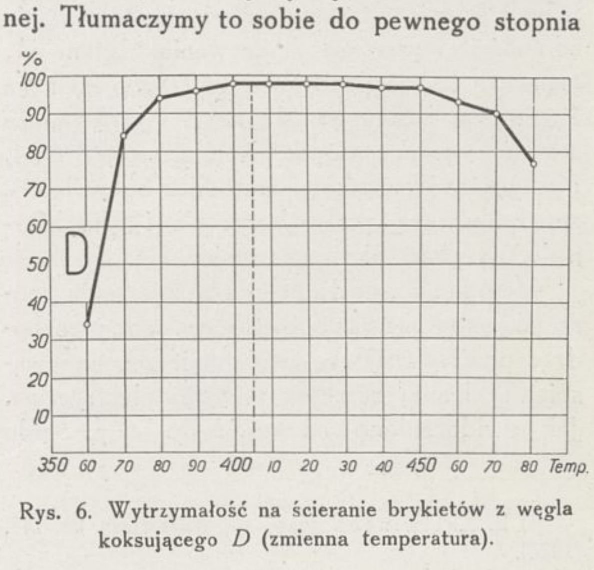
Ostatnia kolumna tablicy podaje wartość kaloryczną badanego węgla.

Brykiety z węgla koksującego.

Miał węgla koksującego jest materjałem zbyt cennym, aby go można używać jako produktu wyjściowego do otrzymywania brykietów. Ponieważ jednak może służyć w pewnych przypadkach jako materjał wiążący do brykietowania węgli niekoksujących, oraz miału półkoksowego i koksowego, uważaliśmy, iż celowe będzie poznanie dla danego węgla koksującego optymalnych warunków brykietowania.

Badane przez nas węgle *A* i *B* należą do najlepiej koksujących węgli górnośląskich, węgle *C* i *D* są średnio koksujące, wszystkie zaś cztery są stosowane w technice przy fabrykacji koksu.

Otrzymane z koksujących węgli brykiety poddawaliśmy próbie na ścieralność; okazało się, że żaden z brykietów nie wyszedł cało z tej próby. Na rys. 10 brykiety te oznaczono literą *K*. Jest to cechą ogólną węgli koksujących, że brykiety otrzymane z nich bez użycia lepiszcza, posiadają bardzo małą wytrzymałość mechaniczną. Zupełnie podobnie, jak brykiety z węgli *A*, *B*, *C*, zachowują się brykiety otrzymane z czystego witrytu, jakoteż z dobrze koksującego węgla z Zagłębia Ruhr. W naszych doświadczeniach jeden tylko węgiel koksujący *D* dał brykiety o dużej wytrzymałości mechanicznej. Tłumaczymy to sobie do pewnego stopnia



Rys. 6. Wytrzymałość na ścieranie brykietów z węgla koksującego *D* (zmienna temperatura).

dużą zawartością popiołu, zachowującego się jako czynnik rozcieńczający. Brykiety otrzymane

z węgla D wytrzymały próbę na ścieralność; rys. 6 przedstawia krzywą wytrzymałości na ścieranie brykietów w zależności od temperatur brykietowania.

Drugą serję brykietów, otrzymanych z węgli koksujących w różnych temperaturach, poddaliśmy próbie na uderzenie. Wyniki te pokrywają się z wynikami prób na ścieranie.

Na rys. 7 podane są rezultaty próby na uderzenie brykietów z 4-ech węgli koksujących.

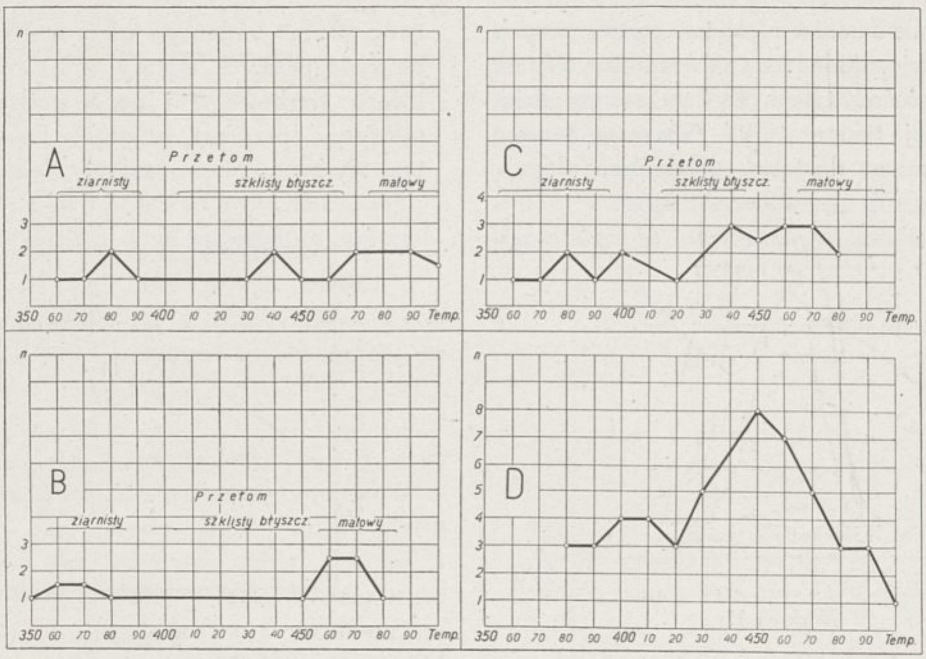
Oś odciętych przedstawia temperatury, w jakich brykiety otrzymano, oś rzędnych liczbę n, oznaczającą ile razy dany brykiet rzucony był na płytę metalową z wysokości 1 m, zanim uległ rozbiciu na kawałki.

U węgli A, B, C, następuje to bardzo szybko już po pierwszym lub drugim rzucie. Jedynie brykiety z węgla D są znacznie wytrzymalsze, zwłaszcza otrzymane w temp. 450°.

Na rys. 7 podano również, jaki jest przełom brykietów, otrzymanych w różnych temperaturach. Do temp. 390° brykiety mają przełom błyszczący, budowę ziarnistą, w temp od 400° do 450° przełom szklisty, błyszczący, podobny do przełomu paku względnie węgla błyszczącego, wreszcie w 3-cim okresie temperatur przełom brykietu jest matowy.

W 1-szym okresie zachowana jest jeszcze budowa materjału wyjściowego, w drugim węgiel znajduje się w stanie plastycznym, i to jest właściwy okres brykietowania; trzeci — to okres tworzenia się półkoksu.

Reasumując wyniki naszych badań nad brykietowaniem węgli koksujących, dochodzimy do wniosku, że najsilniejszą zdolność wiążącą posiadają te węgle w temperaturach, w których przełom brykietów jest gładki i błyszczący; okres ten odpowiada temperaturom największej plastyczności węgla; w tym to okresie zauważyliśmy u węgli A i B zjawisko przylepiania się brykietu do matrycy. Zjawisko to, zaobserwowane już przez Dunkla, podane jest w jego pracy jako jedna z przyczyn, dla której brykietowanego miału nie należy ogrzewać powyżej 375°.



Rys. 7. Wytrzymałość na uderzenie brykietów z węgli koksujących (zmienna temperatura).

Zdaniem naszem właściwym okresem brykietowania jest okres plastyczności, a optymalna temperatura brykietowania leży właśnie powyżej 380°. Fakt, że brykiety, otrzymane z węgli koksujących, posiadają tak małą wytrzymałość mechaniczną, tłumaczymy sobie tem, że węgle dobrze koksujące posiadają zbyt wiele własnych substancyj wiążących. Obserwacje, poczynione podczas pracy nad brykietowaniem miału koksowego i półkoksowego potwierdzają ten punkt widzenia. Węgle koksujące z dodatkiem miału koksowego i półkoksowego dają brykiety o wielkiej wytrzymałości

mechanicznej [1]). Świadczy o tem poczęści także i zachowanie się brykietów z węgla *D*, posiadającego wyjątkowo dużą ilość popiołu.

Zachowanie się węgli koksujących przedstawia duże analogje z zachowaniem się paku, który sam jako taki jest bardzo kruchy, tem niemniej dodany w pewnej ilości do miału węglowego, stanowi dlań znakomite lepiszcze.

(c. d. n.).

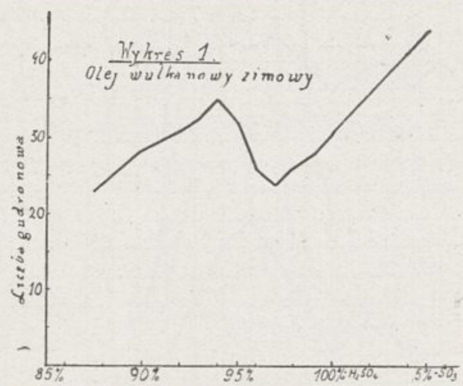
O t. zw. liczbie gundronowej olejów.

Leszek HOZER.

Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu.

(Nadeszło 23 sierpnia 1928).

Przy ocenie smarów i olejów, wytwarzanych przez rafinerje, jedną z najważniejszych jest kwestja trwałości. Oleje, wystawione na działanie wyższej temperatury, zwłaszcza wobec drobnego nawet dostępu powietrza, ulegają

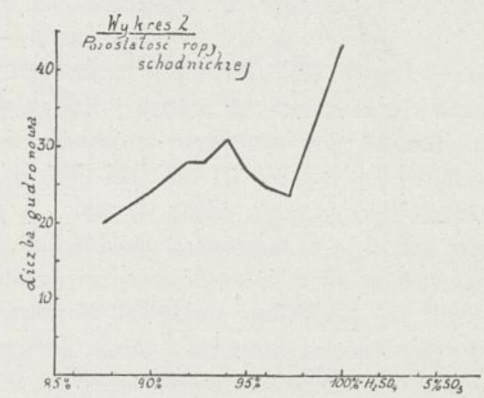


Wykres 1.

w mniejszym lub większym stopniu koksowaniu i wydzielają substancje żywiczne. Powód tego zjawiska upatruje się w zawartości substancyj asfaltowych i związków nienasyconych, łatwiej ulegających utlenieniu. Oznaczenie tych substancyj powinno dać orjentację co do trwałości oleju. Niestety zarówno bezpośrednie oznaczenie asfaltów twardych lub miękkich, jak i oznaczenie pośrednie, np. liczby jodowej, są uciążliwe i trwają stosunkowo długo.

Oglądano się więc za szybką metodą, któraby nie zabierała dużo czasu a która dałaby chociaż w przybliżeniu orjentację co do zawartości związków nietrwałych. Metodę taką, t. zw. oznaczenie liczby gudronowej, podał swego czasu Maim (Mime) [2]).

W cylindrze miarowym wstrząsa się roztwór 60 cm^3 badanego oleju w 100 cm^3 lekkiej benzyny przez 3 minuty z 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i po 1-godzinnem staniu odczytuje przyrost objętości kwasu. Przyrost ten, wyrażony w procentach oleju użytego jest



Wykres 2.

jego liczbą gudronową. Jeśli zawartość cylindra jest bardzo ciemną, wówczas dla ułatwienia odczytu dodać można parę kropel wody, która osiada i tworzy ostry menisk na powierzchni smoły kwasowej.

Metoda ta przyjęła się i rozpowszechniła w Rosji, a i w Polsce zastosowały ją Polskie Koleje Państwowe przy odbiorze zakupowanych olejów.

Chariczkow [1]), który badał dokładnie tę metodę, określił ją jako mało ścisłą, jednakże zdatną w ruchu do użytku. Jeżeli jednak metoda ta oddawała pewne usługi rosyjskim władzom skarbowym (gdzie znalazła zastosowanie; stąd nazwa „metoda akcyzowa") przy najogólniejszej klasyfikacji produktów naftowych, to dla charakterystyki olejów zawodzi całkowicie.

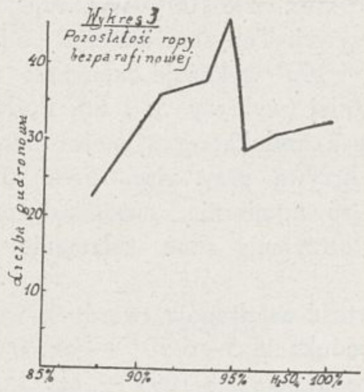
---

[1]) W czasie najbliższym zamierzamy ogłosić pracę dotyczącą brykietowania miału koksowego i półkoksowego.

[2]) Metoda opisana po raz pierwszy w Chem. Revue, VII, 1905.

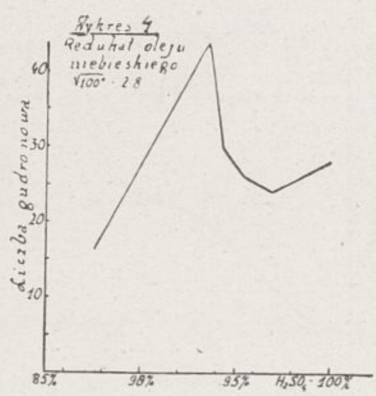
[1]) Wjastnik jirowych wieszczestw, **9.** 135—137, 1905

Zaznaczyć bowiem należy, że w szerszej praktyce wysoka liczba gudronowa nie idzie w parze z małą trwałością i niską wartością



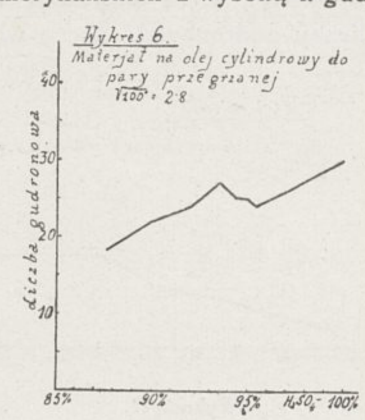
Wykres 3.

smarową oleju — moment, który godzi w sam cel oznaczenia. Jako przykład może służyć fakt, że najwięcej cenione oleje cylindrowe amery-



Wykres 4.

kańskie posiadają l. gudr. 50 i wyżej. Obok olejów amerykańskich z wysoką l. gudr. znamy



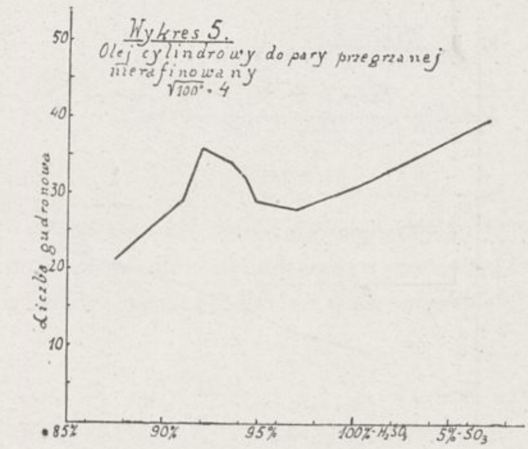
Wykres 6.

oleje z liczbą ujemną, które swą jakością nie przewyższają tamtych.

Charakterystycznym jest brak własności addytywnych liczby gudronowej. Dwa oleje o różnych liczbach dają w mieszance liczbę wypadkową, odbiegającą nieraz zupełnie od obliczonej, co — nawiasem mówiąc — utrudnia „nastawienie" oleju na pewną liczbę gudronową lub poprawienie jednego oleju przez dodanie drugiego o liczbie gudronowej niższej.

Poza oceną omawianego oznaczenia, jako kryterjum dla określenia wartości olejów, zwraca uwagę, że przy zestawianiu wyników, otrzymywanych tą metodą w różnych laboratorjach na jednym i tym samym materjale, okazują się często różnice bardzo rażące. I tak zdarza się, że olej wulkanowy z oznaczoną przy wysyłce liczbą gudronową 24, wykazuje w drugiem laboratorjum liczbę 40.

Doświadczenia, których wyniki są zestawione w załączone wykresy, tłómaczą przedewszystkiem źródło różnic w oznaczeniach, któ-



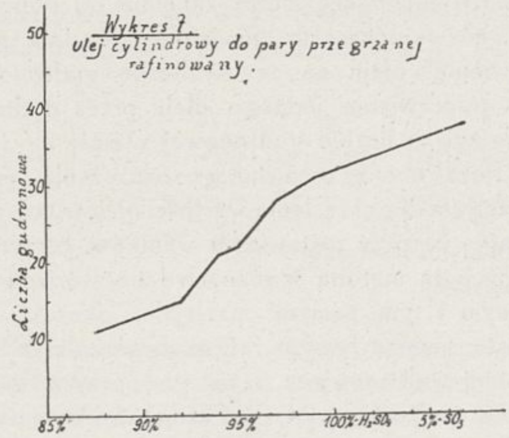
Wykres 5.

rem jest głównie nieustalone stężenie kwasu siarkowego.

Wykresy 1 — 14 przedstawiają liczbę gudronową jako funkcję stężenia kwasu siarkowego dla różnych olejów.

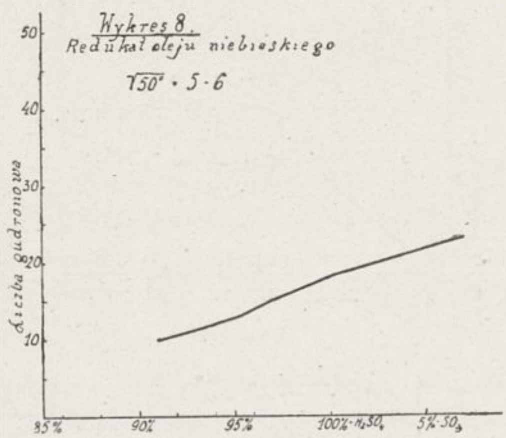
Widzimy np. z wykresu 3., że zwiększenie koncentracji kwasu o 1%, t. j, z 94·5 na 95·5% powoduje spadek liczby gudronowej z 46 na 29. W laboratorjum wystarcza więc, gdy flaszka z kwasem siarkowym stoi pewien czas nieszczelnie zatkana, by wskutek rozcieńczenia kwasu wyniki oznaczeń były już niezdatne do porównania. Kwestja ta staje się poważniejszą, niż się zrazu wydaje, gdy zważy się trudności w przechowaniu kwasu bez dostępu powietrza wilgotnego przy częstem używaniu.

Obok tego wykazują wykresy zjawisko interesujące; oto niektóre krzywe nie biegną stale ku górze, lecz przy pewnych stężeniach kwasu



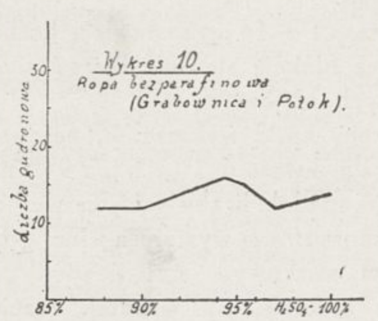
Wykres 7.

(ok. 94%) ulegają załamaniu, osiągają miejscowe minimum przy stężeniu 95—97%, po-



Wykres 8.

czem znów wznoszą się. Własność tę stwierdzono w samej ropie (wykres 10), znacznie wy-



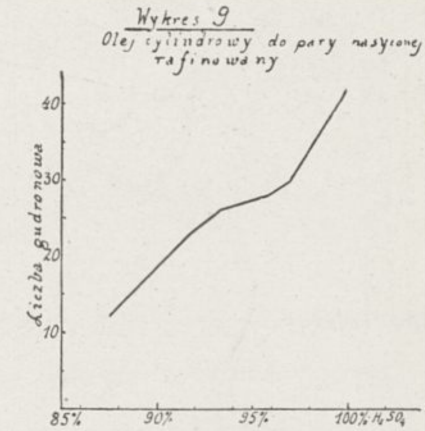
Wykres 10.

raźniej w nierafinowanych produktach z rop (wykr. 1., 2., 3.); nie wykazują tej własności lekkie destylaty, lekki redukat z oleju niebieskiego o visc. 5—6/50° i oleje rafinowane (wykresy 7., 8., 9., 11.). Ciężki destylat, jakim jest materjał na olej cylindrowy do pary przegrzanej o visc. 2,8/100°, wykazuje już załamanie krzywej. Ten sam materjał podciągnięty do visc. 4/100° wykazuje załamanie to znacznie dobitniej (wykresy 5. i 6.). Podobnie ma się rzecz z redukatem z oleju niebieskiego, którego krzywa przy visc. 5—6/50° biegnie zupełnie równomiernie, natomiast przy visc. 2,8/100° otrzymuje silne załamanie (wykresy 8. i 4.).

Zawartość asfaltenów twardych wynosi:

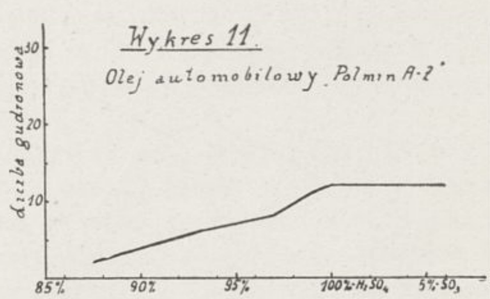
w redukacie 5—6/50° — ok. 0·05%
w redukacie 2,8/100° — ok. 1·2%, czyli ok. 24 razy więcej.

Nasuwa się wniosek, że przy podciąganiu cięższych olejów, prawdopodobnie dzięki wysokiej temperaturze destylacji, nagromadzają się w materjale substancje (być może są to



Wykres 9.

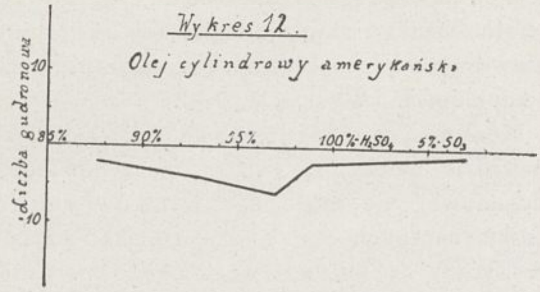
właśnie asfalteny), które powodują załamanie krzywej liczby gudronowej. Skoro więc liczba



Wykres 11.

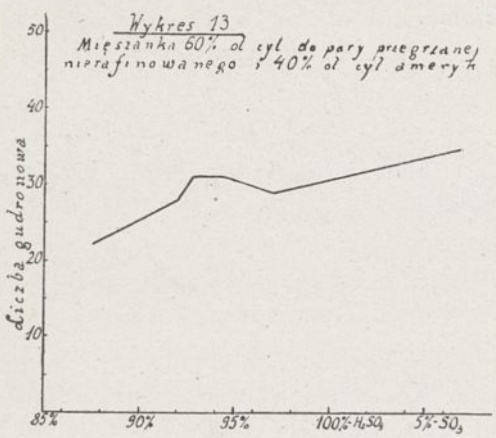
gudronowa wzrasta przy takiem podciąganiu bynajmniej nie proporcjonalnie do zawartości asfaltenów, a wzrost ten jest znowuż bardzo

zależny od stężenia użytego kwasu, — samo znaczenie liczby gudronowej nie będzie tak charakterystycznem dla danego oleju, jak p r z e-



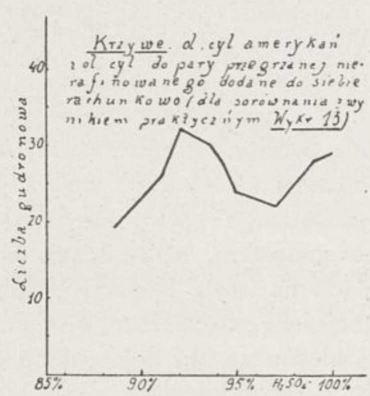
Wykres 12.

b i e g k r z y w e j. Niestety wykreślenie krzywej jest związane z całym szeregiem oznaczeń i jako metoda w ruchu nie jest do pomyślenia.



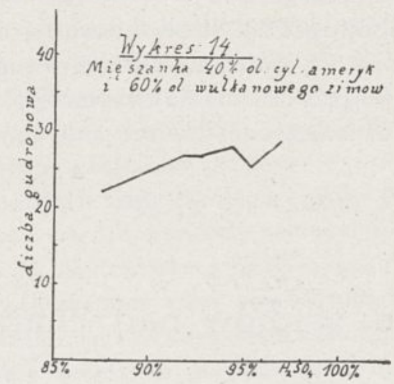
Wykres 13.

Wykresy 12—15. odnoszą się do innego jeszcze zjawiska. Oto niektóre oleje amerykań-



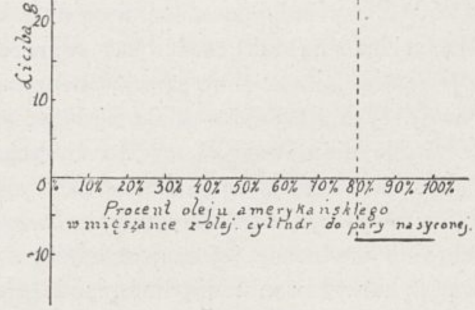
Wykres 13 *a*.

skiego pochodzenia posiadają, jak wiadomo, liczbę gudronową „ujemną". Kwas siarkowy, wykłócony z roztworem oleju, spada w mniejszej ilości, niż go się poprzednio dodało. Bliższe przyjrzenie się temu zjawisku okazuje, że tylko część kwasu spada na dno naczynia jako rzadki płyn, druga zaś część pozostaje jako zawiesina, niezdolna do koagulacji. Zawiesina ta osiada powoli w puszystej warstwie, przez którą przenika woda, dodawana dla ułatwienia odczytu. Górną granicę tej warstwy udaje się jednak niekiedy odczytać, jeśli zamiast wody wpuści się kilka kropel 40%-ego alkoholu. Ciecz ta, jako lżejsza od wody, nie przenika tak prędko przez warstwę i osiada na jej powierzchni.



Wykres 14.

Wykres 15. pozwala stwierdzić, że przez dodawanie oleju cylindrowego amerykańskiego o takiej „ujemnej" liczbie gudronowej do oleju



Wykres 15.

cylindrowego pochodzenia polskiego o liczbie gudronowej 30, liczba ta nietylko się nie zmniejsza, lecz wręcz przeciwnie: aż do zawartości

60% oleju amerykańskiego warstwa smoły kwasowej wzrasta; smoła ta jest jednolita i przez dodatek wody daje się ściśle oznaczyć (l. gudr. 40). Przy dalszem podwyższaniu zawartości oleju amerykańskiego następuje przy zawartości 80% wyraźny rozdział smoły kwasowej na część dolną, płynną (l. gudron. — 8) i górną nieskoagulowaną (l. gudron. + 44), łatwą do stwierdzenia 40%-wym alkoholem. Przez ekstrapolację wykresu dochodzi się do górnej liczby gudronowej samego oleju amerykańskiego plus 48. Oznaczenie rozcieńczonym alkoholem zawodzi tu najczęściej, gdyż warstwa górna jest zbyt rozdrobniona.

Podobny rozdział smoły kwasowej na dwie części udało się stwierdzić również w ropie bezparafinowej przy oznaczaniu kwasem 87·5%-wym. Wynik oznaczenia był więc podwójny: — 4 i + 12.

Rzecz prosta, „że ujemna" liczba gudronowa jest tylko pozorna i że takiego znaczenia nie można brać poważnie przy ocenie oleju.

Załamanie krzywych liczby gudronowej dla oleju wulkanowego i dla oleju cylindrowego nierafinowanego staje się łagodniejsze, jeśli dodamy oleju z liczbą ujemną, jednakże nie znika w zupełności. (Wykr. 13., 14.).

Reasumując dotychczasowe doświadczenia, stwierdzić należy, że samo oznaczenie liczby gudronowej nie może dać wyników ścisłych i jednoznacznych i nie nadaje się jako czynnik analityczny do oceny i wzajemnego porównywania olejów. Dopiero krzywa zależności liczby gudronowej od stężenia kwasu siarkowego może być dla różnych olejów cechą charakterystyczną. Naukowe więc opracowanie i wyjaśnienie powodów różnego przebiegu krzywych może mieć dla charakterystyki olejów doniosłe znaczenie.

Ze studjów nad charakterystyką i klasyfikacją benzyny.

Tadeusz NOWOSIELSKI.

Libusza, Rafinerja „Standard Nabel w Polsce".

(Nadeszło 10 października 1928).

Rozpatrując benzynę ze stanowiska charakterystyki jej własności i klasyfikacji jej gatunków, napotykamy w pratyce technicznej i handlowej taką chaotyczność poglądów, że próba syntetycznego ujęcia tego tematu staje się z różnych powodów sprawą nadzwyczaj aktualną.

Przedewszystkiem zwraca uwagę ogromna ilość gatunków benzyny; można powiedzieć, że w granicach ciężarów gatunkowych od 0,640 do 0,790 i granicach temperatury wrzenia od 25 do 250° C wyczerpano może wszystkie kombinacje, a znaczna ich część jest reprezentowaną w handlu jako osobne „marki" benzynowe.

Powód tych stosunków zdaje się leżeć głównie w bardzo niejednolitym, często nieracjonalnym sposobie oceniania cech charakterystycznych i istotnej wartości benzyny ze względu na celowe i użyteczne jej zastosowanie, a nierzadko w skrzyżowaniu się interesów producenta i konsumenta.

Zadaniem producenta byłoby osiągnięcie jak największego wydatku benzyny z danego mu surowca i wytworzenie odpowiednich gatunków handlowych, przez jak najekonomiczniejsze zastosowanie aparatury, którą do tego celu dysponuje. Konsument stawia ze swej strony warunki takie, jakie mu odpowiadają, lub o których sądzi, że są odpowiednie i celowe. Jednak nawet wielkie organizacje handlowe opracowują częstokroć nierealne warunki dostawy dla benzyny, żądając dotrzymania cech zupełnie podrzędnego znaczenia, jak np. pewnego ściśle określonego ciężaru gatunkowego, ciasnych granic wrzenia dla pewnych określonych ilości dystylatu i t. p. a ograniczają w ten sposób niejednokrotnie wbrew własnym interesom swobodę producenta i podrażają produkcję.

Brak ściślejszego porozumienia się producenta z konsumentem, na zasadach objektywnego poglądu na istotę benzyny z punktu widzenia technicznego i towaroznawczego, wpływy wzajemnej, niezawsze zdrowej konkurencji, zróżniczkowały i skomplikowały dany temat tak znacznie, że zatracamy wogóle orjentację w tym prawdziwym chaosie gatunków benzyny, „marek", „warunków technicznych" i t. p.

Wobec tego sądzę, że sprawozdanie z ważniejszych obserwacyj, czynionych na tem polu

od szeregu lat, z tytułu pracy zawodowej w naszych większych rafinerjach nafty, w celu choćby częściowego wyjaśnienia danej kwestji, względnie skierowania jej na właściwe tory będzie rzeczą użyteczną.

Dystylacja normalna.

Zanim przystąpię do tematu właściwego, wskażę na te metody analityczne, któremi obecnie powszechnie posługujemy się celem określania własności benzyny.

Ogólne własności benzyny, jak barwa, zapach, zawartość związków aromatycznych i nienasyconych, prężność par i t. p. nie dają w tem miejscu powodu do szczególnych uwag; natomiast ciężar gatunkowy i t. zw. „granice wrzenia", jako najważniejsze i ogólnie używane cechy dla charakterystyki benzyny, a zwłaszcza ich wzajemny stosunek do siebie wymagają bliższego rozpatrzenia.

Zasadniczym środkiem do określania granic temperatury wrzenia jest dystylacja normalna metodą Engler-Ubbelohdego.

Opis tej metody w redakcji Holdego[1]) pozostawia nieco do życzenia; tak np. oznaczenie początku i końca wrzenia nie jest według podanych definicyj dość pewne, gdyż nie podano czasu nagrzewania kolbki aż do początku wrzenia, a temperaturę końca wrzenia, wskazaną białemi parami rozkładu, wobec niebezpieczeństwa przegrzania par praktycznie trudno jest uchwycić; nadto żądana obserwacja dna kolbki przy końcu wrzenia jest niemożliwa, skoro kolbka pomieszczona jest w całości w piecyku żelaznym. Wyczerpujące opisy metody Englera, opracowanej w najdrobniejszych szczegółach, spotykamy natomiast w literaturze fachowej amerykańskiej, przedewszystkiem w oficjalnych publikacjach Bureau of Mines[2]); aż przesadna drobiazgowość opisów, tak co do aparatury, jak i sposobu wykonania samej dystylacji świadczy o potrzebie jak najdokładniejszego określenia tego rodzaju metod.

Aby wspomnieć pokrótce o praktyce wykonywania dystylacji normalnej w naszych rafinerjach, należy zauważyć, iż ważne to oznaczenie wykonuje się niedość jednolicie; aparat improwizowany z niezbyt dokładnej kolbki i chłodnicy, z termometrem dowolnej jakości i wymiarów, kolbka ogrzewana wprost na siatce, bez piecyka ochronnego nie należą do rzadkości. Spotykałem również znaczniejsze odchylenia w wykonaniu dystylacji; np. sztuczne zwiększenie ilości dystylatu, mającego przejść do pewnej temperatury, przez 2—3-krotne przerywanie dystylacji i ponowne ogrzewanie, według pierwotnej metody Englera[1]).

Należy przypuszczać, że publikacja rezultatów prac „Polskiego komitetu normalizacyjnego"[2]), przyczyni się do ujednostajnienia konwencjonalnych metod analitycznych przemysłu naftowego, a więc dystylacji normalnej.

Poprzestając na tych kilku uwagach, dodam jeszcze, iż podane w niniejszej pracy dystylacje były wykonane częściowo przezemnie osobiście, a wszystkie pod moją kontrolą przez dobrze wyszkolony i bardzo wprawny personal pomocniczy i to jak najdokładniej według opisu Holdego z zachowaniem niżej przytoczonych warunków: Termometrów używałem stale tej samej konstrukcji i wymiarów, o skali od 0—250° C, w której punkt 200° leżał w odległości około 180 *mm* od dna naczyńka rtęciowego; do początku wrzenia nagrzewałem przez 5—10 minut, a podczas całej dystylacji kolbka była osłonięta górną częścią piecyka ochronnego. Dla dystylacji gazolin z gazu ziemnego i łatwo lotnych benzyn bardzo praktyczną okazała się chłodnica konstrukcji amerykańskiej, różniąca się od zwykłej chłodnicy normalnej tem, że cienkościenna miedziana rurka chłodząca o normalnych wymiarach leży w obszernem naczyniu blaszanem, które wypełnia się wodą z lodem; ilość dystylatu, przy dystylacji najlżejszych gazolin wynosiła w tych warunkach conajmniej 96%, zwykle do 97%. Ze względów praktycznych i rzeczowych, za koniec dystylacji przyjąłem temperaturę, w której do odbieralnika przeszło 98% obj., względnie 97% dla gazolin i benzyn łatwo lotnych. Poprawek, dla wystającej nitki rtęci i z powodu zmian ciśnienia barometrycznego nie uwzględniałem. Jako granice błędów indywidualnych i z niebadanych bliżej powodów stwierdziłem dla dystylacji normalnej, przy ma-

[1]) Holde: Kohlenwasserstoffe u. Fette 1924 (101--102).

[2]) E. W. Dean: „Motor gazoline properties, laboratory methods of testing and practical specifications". Washington 1919. — Bureau of Mines: „U. S. Government specification for lubricants and liquid fuels and methods for testing". Washington 1927.

[1]) Chem. Ztg. **11**, 1238 (1886).

[2]) „Produkty naftowe; normy i metody badania". Nakładem Kraj. Tow. naftowego, Lwów 1927.

sowej robocie fabrycznej, w części dystylacji do 150° najwyżej ±2% obj., w części ponad 150° ±1% obj; dla początku i końca wrzenia najwyżej ± 5°; dokładność tę można uważać dla technicznej oceny benzyny za zupełnie wystarczającą, a żądanie większej dokładności za bezcelowe i nierealne.

Rezultaty dystylacji normalnej są, ogólnie biorąc, relacjami między temperaturami wrzenia kolejno po sobie następujących frakcyj benzynowych, a ich wielkością. Punktem zerowym ilości dystylatu jest początek wrzenia, t. j. temperatura, w której pierwsza kropla dystylatu spada z końca chłodnicy; w następnej obserwacji oznacza się w %-tach obj. ilość dystylatu, przechodzącą do odbieralnika aż do chwili, w której termometr wskaże najbliższą 10-kę stopni; dalej oznacza się ilość dystylatu co 10° temperatury i to: jużto dla każdej 10-ki stopni zosobna, albo też dla każdej 10-ki podaje się całkowitą ilość dystylatu, odebraną od początku wrzenia; w ostatnich latach używa się przeważnie tej ostatniej formy, a to ze względu na jej bezpośredni związek z kreśleniem krzywej wrzenia. W literaturze fachowej amerykańskiej z ostatniej 10-ki lat stosuje się wyłącznie i jednolicie formę nieco odmienną od wyżej opisanej; a mianowicie określa się stopnie temperatury, w których dystylują 10-ki procentów obj. z danej benzyny, licząc ilość dystylatu w sumie od początku wrzenia; prócz tego określa się temperatury początku i końca wrzenia i podaje się t. zw. średnią temperaturę wrzenia (Average boiling point) jakoteż całkowitą ilość odebranego dystylatu (Recovery) i wielkość strat dystylacyjnych.

Prócz tych form, przedstawiających całkowity przebieg dystylacji normalnej używa się zwłaszcza dla celów handlowych form mniej lub więcej skróconych. U nas żąda się np. tylko temp. początku wrzenia, ilości dystylatu, która przechodzi do pewnej określonej temp. i temp. końca wrzenia, albo też wymaga się podania kilku dat tego rodzaju. W Ameryce przypisuje się w skróconych formach dystylacji normalnej szczególne znaczenie całemu szeregowi punktów skali termometrycznej. W tym względzie panuje dość znaczna rozmaitość i dowolność, zależnie, jak się zdaje od upodobania autora do odnośnych form, aczkolwiek nie brak i prób uzasadnienia ważności tej lub owej daty. Dla niektórych celów skróty te mogą mieć pewne znaczenie, dla dokładnej charakterystyki lotności benzyny są jednak nieprzydatne, w praktyce często dość kłopotliwe, a niejednokrotnie dla producenta dość kosztowne.

Stwierdziwszy, iż jednolitość w formułowaniu rezultatów dystylacji Englera okazuje się bardzo praktyczną i użyteczną, zastosowałem w pracy niniejszej wyżej przytoczoną metodę amerykańską, dodając jeszcze temperatury dla 5 i 95% jako punkty kontrolne dla początku i końca wrzenia. Pełna dystylacja normalna składa się zatem z 13 punktów; a więc temperatur początku i końca wrzenia, dla 5 i 95% jakoteż 9 temperatur dla każdej 10-ki procentów dystylatu. Uzyskuje się przez to pewien jednolity schemat, pozwalający na łatwe porównywanie rezultatów, nadto każda benzyna jest wyznaczona tą samą ilością punktów, podczas gdy przy notowaniu %-tów dystylatu dla każdej 10-ki stopni temperatury otrzymuje się dla krótkich frakcyj benzynowych bardzo małą ilość punktów, a dla długich niepotrzebnie dużą. W pracy niniejszej podane dystylacje przytaczam w skróceniu, w formie 7 punktów, które są stopniami temp. dla początku wrzenia, dla 5, 20, 50, 80, 95 i 98% dystylatu; punkty te rozłożone symetrycznie, zgodnie z przeciętną zmianą kierunku większości krzywych wrzenia określają dostatecznie dokładnie ich charakter.

Co się tyczy definicji i dokładności w oznaczeniu końca wrzenia są zdania podzielone; praktycznie odczytuje się temperaturę, do której przechodzi 98% dystylatu, jak już wyżej wspomniano, dostatecznie pewnie i dokładnie; straty dystylacyjne wynoszą przeciętnie około 1% obj.; uważam więc, iż stwierdzenie, w jakiej temperaturze „dno kolbki wyda się suchem i ukażą się białe pary rozkładu“ (Holde) albo kiedy „termometr osiągnie swój najwyższy stan“ (Bureau of Mines loc. cit.) nie da tak ważnej informacji o własnościach badanej benzyny, aby nie można było z niej zrezygnować.

Reforma w kierunku jednolitego i racjonalnego formułowania rezultatów dystylacji normalnej w myśl powyższych uwag, byłaby u nas z wielu ważnych względów bardzo pożądaną.

Krzywa wrzenia.

Graficznym wyrazem dystylacji normalnej jest krzywa wrzenia. Kreślimy ją w prostokątnym układzie spółrzędnych, odcinając na osi

rzędnych stopnie temperatur a na osi odciętych w tej samej skali, % obj. dystylatu, który przeszedł w danej temperaturze do odbieralnika. Krzywa wrzenia benzyn normalnie rektyfikowanych ma kształt lekko wygiętej odwróconej litery S; w ogólności można odróżnić 3 jej części: a) w części początkowej, od początku wrzenia do około 10% dystylatu wznosi się krz. wrz. stosunkowo szybko w górę, tworząc wypukłość w górę; b) w części środkowej, do około 80% dystylatu jest jej przebieg prawie jednokierunkowy; nachylenie tego odcinka do poziomu jest zależne od jednolitości danej benzyny pod względem temp. wrzenia jej składników i wynosi dla dobrze rektyfikowanych benzyn około 20°; c) część 3-cia i końcowa krz. wrz. jest niejako odwróceniem części pierwszej; występuje znowu znaczniejsze wzniesienie się ku górze i wytworzenie wklęsłości w górę; wydłużenie odcinka ostatniego jest zazwyczaj widocznie większe niż pierwszego. W pewnych mniej dokładnie rektyfikowanych benzynach widoczny jest p. przegięcia krz. wrz., powstały przez zanik części środkowej i złączenie się wypukłości z wklęsłością. Ta typowa forma krz. wrz. benzyn zmienia się zależnie od ich składu bardzo znacznie, a krz. wrz. benzyn mięszanych wykazują dość różnorodne, nawet karykaturalne formy.

W każdym jednak razie jest krz. wrz. nadzwyczaj dogodnym środkiem pomocniczym dla porównywania i interpretacji własności różnych gatunków benzyny; w jej kształcie, przebiegu i własnościach spotykamy szereg prawidłowości, jest ona niejako odbiciem charakteru danej benzyny z punktu widzenia ilości i lotności jej składników.

Posługiwanie się całą krzywą wrzenia napotyka zwłaszcza w stosunkach handlowych na pewne formalne trudności. Gdy chodzi o krótką charakterystykę pewnej benzyny w porównaniu z innemi, trudno jest nieraz przytaczać dziesiątki cyfr dla wykazania podobieństw i różnic rozpatrywanych benzyn. Nic więc dziwnego, że dążenie do posługiwania się skróconemi formami, także i odnośnie do krzywej wrzenia znalazło w literaturze fachowej swój wyraz.

W amerykańskiej literaturze spotykamy jako najdalej idący skrót krz. wrz. t. zw. „average boiling point"; według definicji amerykańskiej [1]) jest to średnia arytmetyczna temperatur początku wrz., każdej 10-ki %-tów i końca wrz. W Niemczech proponuje W. Ostwald w szeregu artykułów [1]) zastosowanie dla krótkiej charakterystyki krz. wrz. t. zw. „Kennziffer"; nazwijmy ją krótko „liczbą wrzenia" (L. w.). Data ta jest ideowo identyczną z amerykańskim a. b. p. Ostwald wyznacza ją w ten sposób, że sumuje stopnie temperatury, w których dystylują 5, 15, 25 i t. d. 95% z danej benzyny, a 1/10 tej sumy jest L. w.; temperatur początku i końca wrzenia, jako niepewnych Ostwald nie uwzględnia.

L. w. jest więc niejako punktem wypadkowym całej krz. wrz., jest jej syntezą, obejmującą wszystkie jej części składowe i daje krótką i dokładną informację o wysokości jej położenia, ze względu na temperaturę.

Rzecz oczywista, że krz. wrz. różnego kształtu i różnej długości mogą mieć tę samą liczbę wrz. Sama, jako taka nie może więc L. w. określić dokładnie charakteru krz. wrz. badanej benzyny; pod pewnemi warunkami i dla niektórych celów ma jednak doskonałe zastosowanie. Tam gdzie chodzi o porównywanie ze sobą kilku benzyn tego samego typu, jak np. benzyn samochodowych, przedstawiających pewien typ benzyny o dość rozległych granicach wrzenia ma być L. w. według doświadczeń Ostwalda cechą miarodajną. Benzyny te mają się zachowywać w silniku dokładnie stosownie do swych L. w. i to tak dalece, że znając dokładnie silnik samochodu, można z jego zachowania się ocenić 3—5° w L. w. używanych benzyn tego samego pochodzenia.

W sprawie L. w. pojawił się artykuł [2]) o charakterze polemicznym, odmawiający jej jakiegokolwiek znaczenia; zbyt powierzchowna ocena rezultatów prac Ostwalda, a następnie niezbyt szczęśliwa argumentacja, czego dowiodła przeprowadzona na ten temat dyskusja [3]), nie są bynajmniej przekonywujące; przeciwnie, L. w. zdaje się być powołaną do odegrania odpowiedniej roli w zakresie charakterystyki benzyny.

Zgóry muszę powiedzieć, że od czasu ukazania się artykułu Ostwalda zbadałem kilkaset

[1]) H. H. Hill i E. W. Dean: Quality of the gasolin marketed in the U. S. (Bureau of Mines-Bull. 191. 1920).

[1]) W. Oswald: Die Bewertung von Motorbrennstoffen mit Hilfe der „Kennziffer". Petroleum. 21, 1323 (1925). — Kennziffer-Rechnung f. Benzin, Benzol und ähnliche Stoffe. Petroleum 22, 678 (1926).

[2]) E. Kroch: Über die Beurteilung von Handelsbenzin etc. Petroleum 22, 1245 (1926).

[3]) Petroleum 23, 444, 936, 1131 (1927).

różnych benzyn ze względu na ich krz. wrz. i że w zakresie pewnych typów benzyny wyłącznie L. w. umożliwiła mi uporządkowanie i klasyfikację całego materjału doświadczalnego. Dla celów niniejszej pracy wyznaczałem L. w. na podstawie tylko 5 punktów krz. wrz., a mianowicie, jako średnią z sumy temperatur, przy których dystylują 5, 20, 50, 80 i 95% z danej benzyny; w przeważnej ilości wypadków jest tak oznaczona L. w. dość zbliżoną do L. w. wyznaczonej sposobem Ostwalda. Nadto zwróciłem uwagę na % dystylatu, który przechodzi w temperaturze wyrażonej L. w. Z benzyn rektyfikowanych i benzyn o jednolitym składzie dystylują w tej temperaturze na ogół 55—65%; znaczne zmiany kierunku w przebiegu krz. wrz. w jej początkowej lub końcowej części przesuwają położenie L. w. do punktów poniżej 55% względnie powyżej 65% dystylatu. W ten sposób zachowują się np. mięszanki benzyn lekkich i ciężkich i zdradzają tem samem swój niejednolity skład.

W dalszym ciągu niniejszej pracy znajdują się liczne przykłady zastosowania L. w. dla określania i porównywania różnych gatunków benzyny.

Ciężar gatunkowy a granice wrzenia.

Aby tę sprawę bliżej rozpatrzeć, przytoczę kilka przykładów benzyn, otrzymanych w tych samych warunkach fizycznych, lecz z różnych rop.

Już zapomocą dystylacji normalnej według Englera można stwierdzić, że c. gat. t. zw. frakcyj benzynowych różnych rop, t. j. frakcyj odbieranych od początku wrzenia do 150° waha się w bardzo obszernych granicach. W odnośnych publikacjach [1]) znajdujemy następujące dane:

Ropa	bezparafin. — parafinowa +	Frakcja benz. (—150°) wydatek w % obj.	c. gat. (15°)
Borysław	+	10,0	0,753
Strzelbice	+	11,0	0,750
Krościenko	—	10,0	0,768
Harklowa	—	10,0	0,770
Słoboda dubeńska	+	24,6	0,722
Kobylanka	+	22,0	0,732
Bitków	+	22,2	0,748
Równe I	—	24,0	0,760
Grabownica	—	32,0	0,735
Załawie	+	29,8	0,760

[1]) J. W. Florjan i T. Nowosielski: Przemysł chem. 4, 167 (1920). — J. W. Florjan: Petroleum 22, 128 (1926)

W przytoczonych przykładach stwierdzamy zatem wahanie się c. gat. frakcyj benzynowych w granicach od 0,722 do 0,770, a cyfry te są dość wymowne.

Celem bliższego oznaczenia takich frakcyj benzynowych także ze względu na ich granice wrzenia dystylowałem pewne gatunki ropy z kolbki Englera potrzebną ilość razy do 150°, a połączone dystylaty badałem następnie zapomocą dystylacji normalnej z następującym rezultatem:

TAB. I.

Ropa	Frakcja do 150°		% obj.	5	20	50	80	95	98	L. w.	% obj. w L. w.
	c. gat. (15°)	Wydatek w % obj.	pocz. wrz.	do °C							
Borysław	0,749	11	68	83	97	114	143	177	190	122,8	62
Bitków	0,751	10	74	89	102	123	152	195	210	132,2	62
Załawie	0,756	46	70	80	93	108	130	160	190	114,2	61
Paszowa	0,742	23	70	77	90	108	138	172	200	117,0	61
Libusza	0,756	13	72	84	98	115	145	185	210	125,4	65
Lipinki	0,745	18	63	75	89	109	134	175	200	116,4	61

W zestawieniu tem zwraca uwagę przedewszystkiem to, iż granice wrzenia tych benzyn są w stosunku do temperatury, w której zostały odebrane, bardzo rozległe; świadczy to o małej zdolności rektyfikacyjnej kolbki Englera. Na ten zrozumiały zresztą fakt, o ile mi wiadomo, nie zwrócono dotychczas uwagi, mimo tego, że destylacja normalna ropy uchodzi często za wystarczający środek oceny ropy pod względem wydatności benzyny, nafty i t. d.

W zestawieniu odnośnych krz. wrz. widzimy pole wrzenia, zamknięte krz. wrz. benzyn z rop załawskiej względnie paszowskiej i bitkowskiej; wewnątrz tego pola przebiega krzywa benzyny borysławskiej; krzywa benzyny z ropy Libusza kryje się dość dobrze z borysławską, a benzyna lipiniecka i paszowska są prawie identyczne. Różnice w c. gat. tych benzyn są naogół nieduże, jednak dość duże pola wrzenia, jakie zamykają ich krz. wrz. świadczy o różnicach w ich lotności i to takich, z którymi praktyka rafineryjna musi się już liczyć.

W przeciwstawieniu do kolbki Englera dają przyrządy dystylacyjne, zaopatrzone w dobrze działającą kolumnę rektyfikacyjną, znacznie jednorodniejsze frakcje benzynowe i wyższe wydatki benzyny. Na zastosowaniu takiego apa-

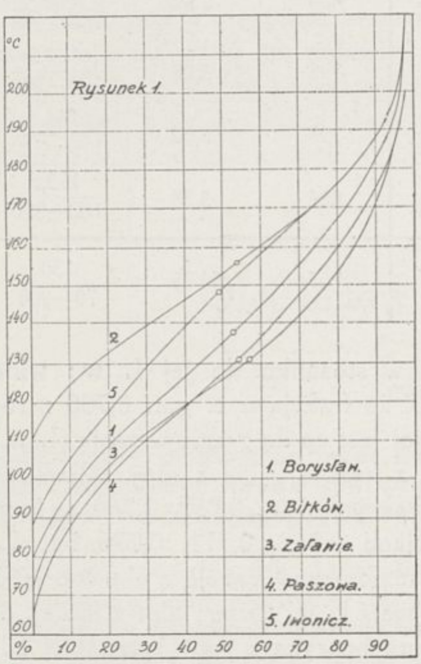
ratu oparta jest amerykańska metoda analizy ropy według Hempla[1]; frakcję benzynową odbiera się z normalizowanego aparatu Hempla od początku wrzenia do 200° wprost z ropy. Z szeregu oznaczeń benzyny w różnych ropach, wykonanych tą metodą, przytoczę następujące:

krzywych w kierunku pionowym wynosi 40° (dla 5%), końce wrzenia schodzą się natomiast w punktach 200—210°. Uderzającą jest różnica między benzynami załawską i bitkowską, które przy dość zbliżonych do siebie c. gat. wykazują największą różnicę wysokości poło-

TAB. II.

Ropa		Benzyna do 200°		% obj.	5	20	50	80	95	98	L. w.	% obj. w L. w.
rodzaj	c. gat. (15°)	c. gat. (15°)	Wydatek % obj.	pocz. wrz.	do ° C							
Borysław . .	0,858	0,763	18,5	72	90	109	135	167	192	210	138,6	53
Bitków . . .	0,828	0,777	25,5	110	119	133	153	176	197	210	155,6	54
Załawie . .	0,805	0,770	65,0	72	85	104	126	153	186	200	130,8	57
Paszowa . .	0,853	0,756	35,0	65	80	101	127	160	186	200	130,8	54
Iwonicz . . .	0,854	0,775	47,5	88	98	119	149	176	197	210	147,8	49

W wykresie krzywych wrzenia (rys. 1) widoczne jest pole wrzenia ograniczone krzywemi benzyny załawskiej względnie paszowskiej i bitkowskiej; wewnątrz pola przebiegają benzyna



borysławska i iwonicka; punkty graniczne początków wrzenia różnią się od siebie o 45°, punkty 50% o 27°, największe odchylenie

żenia krzywych w całem polu wrzenia, gdy przeciwnie benzyny z ropy załawskiej i paszowskiej, przy znaczniejszych różnicach w c. gat. wykazują krzywe wrzenia bardzo do siebie podobne, a pod względem L. w. identyczne.

Benzyny te wykazują zatem brak jakiejkolwiek relacji między c. gat. a granicami wrzenia. Niewątpliwie interesującem jest stwierdzenie, że wzajemny stosunek położenia ich krzywych w polu wrzenia jest niejako powiększonym obrazem krzywych tych samych benzyn, otrzymanych z kolbki Englera.

Należałoby zaznaczyć, iż odbierając frakcje benzynowe z kolby Hempla do 200°, otrzymujemy benzyny, których górna granica wrzenia przy dystylacji normalnej wynosi również około 200°; frakcja taka odpowiada także oficjalnym normom amerykańskim dla benzyny motorowej, a nadto jej wydatek jest dostatecznie zgodny z wydatkiem w ruchu fabrycznym, przy dystylacji danej ropy z pewnego typu kotłów dystylacyjnych; wszystko to świadczy o ścisłem i celowem opracowaniu tej metody dystylacji na małą skalę.

Prócz całkowitych frakcyj benzynowych badałem również poszczególne ich części ze względu na ich c. gat. i granice wrzenia; frakcje te otrzymywałem w ten sposób, że większą ilość ropy (5 *kg*) dystylowałem z odpowiedniego kociołka laboratoryjnego, zaopatrzonego w dobrze działającą kolumnę rektyfikacyjną, długości 80 cm, odbierając poszczególne frakcje co 10°;

[1]) E. W. Dean, H. H. Hill, N. A. C. Smith i W. A. Jacobs: The analitical distillation of Petroleum and its products. (Bureau of Mines Bull. 207. Washington 1922).

TAB. III.

L. p.	Odbierano w °C od	do	Ropa Bitków 1000 x c. gat. (15°)	Wydatek % wag.	L. w. gr. wrz.	Ropa Załawie 1000 x c. gat. (15°)	Wydatek % wag.	L. w. gr. wrz.
1	pocz. wrz.	70	—	—	—	672	2,35	63,2 / 30—115
2	70	80	685	1,95	} 75,6 / 44—125	709	1,98	72,4 / 50—110
3	80	90	714	0,79	}	734	4,33	85,0 / 65 110
4	90	100	730	1,60	93,8 / 77—130	751	7,14	93,4 / 75—120
5	100	110	741	1,93	104 / 90—140	762	7,70	103,4 / 90—130
6	110	120	748	2,10	113,4 / 98—145	770	7,25	114,2 / 100—140
7	120	130	755	2,57	123,0 / 108—150	774	4,32	125,2 / 110—150
8	130	140	762	2,59	132,0 / 116—160	778	5,21	134,8 / 120—160
9	140	150	770	2,57	143,4 / 127—169	783	5,80	144,0 / 130—170
10	150	160	774	3,63	152,6 / 137—180	784	4,07	152,6 / 140—180
11	160	170	780	3,43	163,6 / 148—193	787	4,72	164,8 / 150—190
12	170	180	785	4,00	172,8 / 159—200	791	3,08	174,0 / 160—200
13	180	190	788	3,28	182,8 / 168—211	796	3,02	184,4 / 170—210
14	190	200	793	3,96	193,8 / 180—222	806	3,38	193,8 / 180—220
15	fracje połączone 1—14		765	34,40	149,4 / 90—205	767	64,35	130 / 70—200

termometr był umieszczony na szczycie kolumny rektyfikacyjnej. Z kilku w ten sposób frakcjonowanych benzyn przytoczę dla przykładu rezultaty, otrzymane z rop bitkowskiej i załawskiej; zaznaczam, iż krzywe wrzenia takich frakcyj były bardzo do siebie zbliżone co do kształtu i długości, a różniły się tylko wysokością położenia w polu wrzenia, wobec czego przyjmuję, iż zapomocą L. w. wraz z temperaturą początku i końca wrzenia będzie je można wyczerpująco scharakteryzować bez potrzeby przytaczania szczegółów całej krzywej wrzenia.

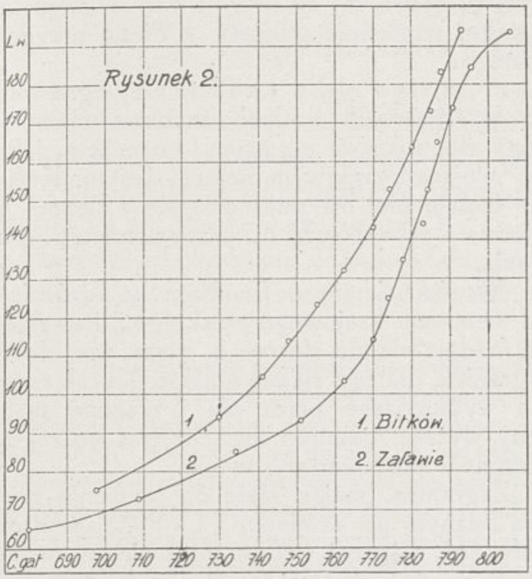
W powyższy sposób sformułowane rezultaty podaję w tablicy III.

Dla porównania analogicznych frakcyj benzyny z obu rop wystarczy przeglądnąć wykres (rys. 2), ilustrujący wysokość c. gat. danej frakcji w stosunku do jej L. w.; widocznem jest np. że frakcja o c. gat. 0,730 z ropy bitkowskiej jest co do granic wrzenia (L. w.) identyczną z frakcją 0,752 z ropy załawskiej i kolejno frakcje 0,740, 0,750, 0,760 są identyczne z frakcjami 0,762, 0,771, 0,776 i t. d., natomiast analogiczne frakcje z obu rop o równych c. gat. mają L. w. różne; np.: z frakcji o c. gat. 0,750 ma benzyna z ropy załawskiej L. w. 92, a bitkowskiej 116; frakcje 0,760 mają L. w. 101 względnie 129 i t. p.; wszystkie zaś frakcje połączone w stosunku do ich wydatku (tab. III, l. p. 15) mają prawie te same c. gat., a ich L. w. różnią się o 20.

Zmienne relacje między wysokością c. gat. a L. w. występują również w szeregu innych benzyn z różnych rop, a stwierdzamy je często

w praktyce fabrycznej przy dystylacji różnych rop, lub rektyfikacji benzyn różnego pochodzenia.

Bardzo interesującą wydaje mi się relacja, zachodząca między granicami temperatur odbierania danych frakcyj, a ich L. w., wyrażająca



się tem, że L. w. leżą w granicach temperatury odbierania i to w pierwszej ich połowie. Z obserwacji tej wynikają ważne konsekwencje dla techniki produkcji benzyny, które niewątpliwie mogą znaleźć korzystne zastosowanie w praktyce.

Streszczając rezultaty doświadczeń, przytoczonych w niniejszym rozdziale, stwierdzamy dla frakcyj benzynowych odbieranych w tych samych warunkach fizycznych, a z różnych rop:

1. Podobne co do kształtu i przebiegu krzywe wrzenia, w jakości, zależnej od warunków frakcjonowania.

2. Zależność granic wrzenia, a więc i L. w. od temperatur odbierania i zdolności rektyfikacyjnej aparatu.

3. Brak ściślejszej zależności między granicami wrzenia (L. w.) a c. gat.

A ostatecznie dochodzimy do wniosku:

4. C. gat. frakcyj benzynowych jest funkcją ich jakościowego i ilościowego składu chemicznego, ma dla benzyn różnego pochodzenia, w tych samych warunkach frakcjonowania naogół różne wartości, a jako taki, ma dla charakterystyki benzyny znaczenie podrzędne.

W tem miejscu nie mogę wchodzić bliżej w ogromną doniosłość praktyczną tego problemu zarówno dla techniki naftowej i obrotu handlowego benzyną, jak i dla ekonomji gospodarstwa krajowego, sądzę jednak, że rażące przykłady marnotrawienia dużych ilości cennej benzyny z powodu jej „ciężkości" muszą spowodować radykalne wyjaśnienie tej kwestji.

(C. d. n.)

Olej lniany krajowy i z La Plata.

Z. LEPPERT.*

(Nadeszło 2 grudnia 1928).

Niejednokrotnie podnoszona przez Związek Przemysłu Chemicznego sprawa wywozu zagranicę krajowego siemienia lnianego, miała miejsce i w roku bieżącym.

Natychmiast po zbiorach, które przytem wypadły nieszczególnie, całkowity zapas siemienia krajowego zakupiony został przez eksporterów i wywieziony zagranicę. Olejarnie krajowe, nie posiadając dostatecznego kapitału obrotowego, nie były w stanie do tego stopnia zaopatrzyć się w powyższy surowiec, że już obecnie nie posiadamy w Polsce prawie zupełnie ani krajowego oleju lnianego, ani krajowego siemienia z La Plata, które to siemie olejarnie zakupują obecnie zagranicą po wyższej cenie, opłacając przytem wysokie koszty przewozu.

Prócz jednak strat materjalnych, wywołanych obecnym stanem rynku, jakie ponoszą konsumenci oleju lnianego, a więc w pierwszym rzędzie fabryki pokostu, farb olejnych i lakierów, płacąc już obecnie znacznie wyższą cenę za olej lniany, wytwórnie powyższe narażone są na znacznie poważniejsze trudności, związane z przerobem oleju z La Plata.

Olej powyższy różni się bowiem bardzo od oleju lnianego krajowego i to w sensie ujemnym z punktu widzenia dalszego jego przerobu.

Różnice te polegają na wyższej temperaturze krzepnięcia, wyższej liczbie kwasowości (zawartości kwasów wolnych), oraz niższej liczbie jodowej oleju lnianego z La Plata w porównaniu z olejem lnianym z bałtyckiego, względnie krajowego siemienia.

W literaturze niemieckiej odnośnie do temperatury krzepnięcia znajdujemy bardzo szczupłe i niezgodne ze sobą dane.

Benedict-Ulzer (Analyse der Fette, 1916), a za nim wszyscy inni, jak Tschirch, (Handbuch der Pharmakognosie, 1912), Fahrion (Die Chemie der trocknenden Oele, 1911), Scheiber (Lacke und ihre Rohstoffe, 1926), Seeligman-Zieke (Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 1923) cytują przeważnie dwa oznaczenia:

Gusserow'a, który podaje punkt krzepnięcia oleju lnianego: — 16°, oraz De Saussure'a i Chateau: — 27°, bez jakichkolwiek bliższych wyjaśnień.

Również Holde (Kohlenwasserstofföle u. Fette, 1924), podaje temperaturę krzepnięcia oleju lnianego od — 15° do — 30°.

Jedynie w dyssertacji Wegera (Halle 1906) znajdujemy uwagę, iż olej lniany bałtycki jest jeszcze płynny przy — 18°, olej indyjski i inne przy — 12° do — 15° są już całkowicie zestalone.

Jednocześnie Wolff stwierdza, że im kwaśniejszy jest dany olej lniany, tem posiada wyższą temperaturę krzepnięcia.

W końcu odnośnie do liczby jodowej podaje Tschirch oznaczenia wykonane przez Ingle'a w następującem zestawieniu:

			Liczba jodowa
Olej lniany	bałtycki	—	195
	z Kalkuty	—	185
	niemiecki	—	181,5
	angielski	—	185
	z La Plata	—	179

Holde podaje:

Olej lniany	bałtycki	—	od 181 do 204
	z La Plata	—	od 176 do 191

Scheiber podaje liczbę jodową oleju lnianego: 171 do 191, stwierdzając, iż najwyższą ma olej lniany bałtycki.

Z oznaczeń wykonanych przezemnie z dużą ilością oleju lnianego krajowego i z La Plata przytaczam tu następujące:

	Temperatura punktu krzepnięcia	Liczba kwasowości	Liczba jodowa (wg. Hübla)
Olej lniany krajowy	— 26°	3	185
	— 25	3	181
	— 27	2,05	190
Olej lniany z La Plata	— 14°	5	178
	— 16	4	179
	— 12	5	176

Skutkiem posiadania niższej liczby jodowej, która jest miarą wiązań podwójnych kwasów tłuszczowych — olej lniany z La Plata gorzej wysycha od krajowego, to też pokost na oleju z la Plata w porównaniu z pokostem na oleju krajowym schnie znacznie gorzej, zachowując przy jednakowym dodatku środków suszących — sykatywów — pewien odlep, którego niezwykle trudno jest się pozbyć.

Wyższa temperatura punktu krzepnięcia oleju z La Plata jest przyczyną gęstnienia tego oleju, jak również i pokostu na nim otrzymywanego w zimie i wydzielania się z niego tężejących osadów już przy temperaturze kilku stopni poniżej 0, czego nie obserwuje się u oleju krajowego, względnie pokostu z niego przygotowanego.

Prócz tego olej z La Plata przy ogrzewaniu go w otwartych kotłach znacznie ciemnieje, gdyż nie pokrywa się pianą i kożuchem, jak to ma miejsce z krajowym olejem lnianym. Kożuch ten izoluje olej od zetknięcia się z tlenem powietrza i zabezpiecza od przypalenia się i ciemnienia.

Wkońcu siemię z La Plata w odróżnieniu od siemienia krajowego polskiego i litewskiego nie nadaje się do siewu, o czem wie dobrze zagranica, dlatego siemię polskie jest tak skrzętnie wykupywane przez nią i płacone są zań ceny wyższe, pomimo tego, iż jest gorzej czyszczone i nie standaryzowane.

Zagranica, mając stale do czynienia z olejem lnianym na siemieniu z La Plata przystosowała doń z jednej strony odpowiednią aparaturę, a więc do gotowania kotły zamknięte z hełmami destylacyjnymi, w których przestrzeń wolna wypełniona jest bezwodnikiem węglowym, aby uniknąć zetknięcia się oleju z tlenem powietrza, z drugiej strony fabryki tamtejsze posiadają specjalne środki suszące, składające się z doboru odpowiednich soli metalicznych w formie czy to tlenków, czy też żywiczanów, lub olejanów, które usuwają przynajmniej częściowo niepożądane objawy złego schnięcia powyższego oleju.

Krajowe fabryki pokostu, farb olejnych i lakierów natrafiają jednak na poważne trudności przy przerobie oleju lnianego z La Plata. Większe z nich z jednej strony zabezpieczyły sobie już pewną ilość surowca krajowego, z drugiej strony posiadają kosztowną zagraniczną aparaturę do gotowania oleju gęstego. Mniejsze jednak nie rozporządzające większym kapitałem zmuszone zakupy swe prowadzić perjodycznie, a więc korzystać jedynie z oleju lnianego z La Plata winny pamiętać o tem, że normalne środki suszące odpowiednie dla oleju lnianego krajowego, stosowane do oleju z La Plata przy przerobie jego na pokost, nie dadzą zadowalniających rezultatów i wytwórnie niewątpliwie spotkają się z narzekaniem na złe schnięcie pokostu i lepienie się farb olejnych, co szczególnie jest niepożądane przy farbach podłogowych. Niezwykle ważnem więc jest dla pokostowni zaopatrzenie się w odpowiednie środki suszące do oleju lnianego zagranicznego, usuwające powyższe braki. Środki takie wyrabiane są już w kraju.

Reasumując wszystko powiedziane wyżej, należałoby już teraz poczynić kroki do zaopatrzenia się przynajmniej na przyszły sezon zbiorów siemienia lnianego w tak cenny surowiec, jakim jest ono dla olejarni i przerabiających je wytwórni. Jedyną drogą do osiągnięcia powyższego celu jest, jeśli zakaz wywozu siemienia lnianego nie będzie wprowadzony, do czego nie dopuszczą zapewne sfery rolnicze — udzielanie przez Rząd nisko oprocentowanego kredytu na zakup siemienia — olejarniom krajowym.

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 7 maja 1928 r. Czł. W. Świętosławski przedstawił pracę pp. M. Hłaski i D. Ważewskiego p. t.: *O przewodnictwie elektrycznem chlorowodoru, bromowodoru i jodowodoru oraz o ruchliwości jonu wodorowego.*

Autorowie oznaczyli przewodnictwo równoważnikowe i graniczne (λ_∞) wodnych roztworów chlorowodoru, bromowodoru i jodowodoru ($\lambda_{HCl} = 431{\cdot}5$, $\lambda_{HBr} = 433{\cdot}7$, $\lambda_{HJ} = 432{\cdot}3$) i stwierdzili, że wartości te, podobnie jak i obliczona na ich podstawie ruchliwość jonu wodorowego (355·1), są znacznie wyższe od ogólnie dotychczas przyjętych.

W rozcieńczonych, równoważnych, wodnych roztworach jodowodór jest silniejszym kwasem od bromowodoru, a bromowodor od chlorowodoru, w bardziej zaś stężonych (od 1 normalnego wzwyż) kwasowość zmienia się w kolejności odwrotnej: współczynniki przewodnictwa (dysocjacji) przedstawiają wartości najwyższe dla chlorowodoru, a najniższe dla jodowodoru. Powyższe zjawisko można wyjaśnić zapomocą znanej reguły Nernsta-Thomsona; stężone bowiem roztwory chlorowodoru, posiadają większą stałą dielektryczną od równoważnych rotworów bromowodoru, te zaś ostatnie większą od analogicznych roztworów jodowodoru. Autorowie oznaczyli gęstości stężonych roztworów i tarcie wewnętrzne, które zmniejsza się w kolejności: *HCl, HBr, HJ*. Różnice w tarciu wewnętrznem równoważnych roztworów tych kwasów są bardzo małe i wynoszą około 1% dla roztworów 8-normalnych.

Na posiedzieniu zwyczajnem Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 8 czerwca 1928 r. Czł. St. Pieńkowski przedstawił pracę p. A. Piekary p. t.: *O stałej di lektrycznej emulsyj wody i rtęci w oleju.*

W pracy tej autor wyznaczał doświadczalnie różnicę $\Delta\varepsilon$ pomiędzy stałą dielektryczną emulsji (ε) i ośrodka emulsyjnego czystego (ε_2): $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_2$. Wartości te porównywał z $\Delta\varepsilon$, obliczonemi ze wzoru Lorenza-Lorentza. Do pomiarów autor stosował metodę rezonancyjną znacznej dokładności. Poddał badaniom emulsje wody w oleju transformatorowym i parafinowym, mieszaniny alkoholu i wody w oleju parafinowym, wreszcie emulsje rtęci w oleju parafinowym. Wyniki można zebrać w sposób następujący: 1. Wzór Lorenza-Lorentza nie jest stosowalny do wyżej wymienionych emulsyj: wartości $\Delta\varepsilon$ zmierzone są większe od obliczonych o ok. 70%. 2. Stała dielektryczna emulsji zależy od jej stopnia rozdrobnienia: jest tem większa, im mniejsze są ziarna emulsji; z faktu tego nie zdaje sprawy żadna z dotychczas istniejących teoryj.

Z dyskusjj, przeprowadzonej przez autora, wynika, że na powyższy sposób zachowania się nie wpływają zasadniczo czynniki uboczne (jak np. zmiana napięcia powierzchniowego). Autor badał ponadto zależność $\Delta\varepsilon$ od stężenia emulsji, oraz od stałej dielektrycznej ε fazy rozdrobnionej. I ta zależność wykazuje odchylenia od prawa Lorenza-Lorentza.

Dział sprawozdawczy.

3. Technologja paliwa i gazownictwo.

Ocena urządzeń do zgazowywania i wygazowywania. — O. PEITSCHER, — *Gas u. Wasserfach,* ***71**, 247—252 (1928).*

Przy porównywaniu pieców gazowniczych między sobą należy przyjmować jako podstawę górną wartość kaloryczną wytworzonego gazu, gdyż wtedy w bilansie cieplnym uwidoczni się korzystne działanie rozkładu pary wodnej. Autor zatem przyłącza się do poglądów Plenza [1]). Natomiast gdy mamy ocenić opalanie pod względem ekonomji cieplnej w rachunku należy opierać się na dolnej wartości, kalorycznej materjału opałowego, gdyż zawartość pary wodnej w gazach spalinowych jest różna, zależnie od materjału opałowego, a ciepło kondensacyjne pary wodnej traci się przy każdem palenisku.

Następnie autor objaśnia sposób określenia stopnia sprawności paleniska, proponowany przez Rum-

[1]) Gas u. Wasserfach **69**, 210 (1926).

mla i Oestricha[1]), omawia trudności jego stosowania i wykazuje, że na tej drodze nie można uzyskać wartości ścisłych i bezspornych.

Przy wyborze pieców gazowniczych nie należy ograniczać się do dobrego wyzyskania ciepła podpału, ale także zwracać uwagę na materjał budowlany, tak, aby uzyskać jak największą sprawność pieca, co mierzy się ładunkiem węgla na 1 m^2 ścian stykających się z materjałem gazowanym. *J. D.*

Suche oczyszczanie gazu. — G. OFFE. — *Gas u. Wasserfach 71, 222—224 (1928).*

Na podstawie długoletniego doświadczenia stwierdził autor, że tworzenie się zbitych brył masy przy czyszczeniu ma dwie przyczyny: 1) wysychanie masy spowodowane wydzielaniem ciepła reakcji między H_2S i związkami żelaza i 2) nierównomierny przepływ gazu, przez co w pewnych miejscach, gdzie gaz najłatwiej przechodzi, tworzą się bryły w skutek najsilniejszej reakcji. Bryły tak powstałe składają się z masy zupełnie zużytej i należy je usuwać a nie rozdrabniać, gdyż rozbijanie ich wymaga oddzielnej pracy, a nie powoduje zwiększenia zawartości siarki i błękitu. Celowe jest mieszanie masy świeżej z używaną, ale jeszcze nie sprzedażną, w stosunku 2:1. Przez to zmniejsza się zdolność reakcyjna, masa nie ogrzewa się tak silnie i nieznacznie wydziela parę wodną. Oprócz tego usuwa ona prawie ilościowo cyjan, przez co staje się cenniejszą. Świeża masa nie usuwa cyjanu tak dobrze, gdyż brak jej tlenku żelazowego. Dopiero w skutek redukcji Fe_2O_3 za pomocą siarkowodoru tworzy się FeO, a na cząsteczkę błękitu potrzeba 2 cząst. Fe_2O_3 i 3 cząst. FeO. Słuszność tych wywodów potwierdza autor wynikami osiągniętemi w ruchu fabrycznym.

O ile regenerację masy prowadzi się w skrzyniach, to ilość tlenu dodawanego należy obliczać według wzoru:

$$0{,}5\,\%\ \text{objęt.} + \left(\frac{\%\ \text{objęt.}\ H_2S}{2}\right) O_2$$

Regeneracja na tlenek odbywa się tylko w skrzyniach z masą zużytą, gdy gaz wchodzi do tych skrzyń bez siarkowodoru. Przepuszczenie gazu zawierającego równocześnie siarkowodór i tlen przez skrzynie z masą czynną nie jest celowe. *J. D.*

Ciepła właściwe węgla bezpostaciowego i półkoksu. — E. TERRES i H. BIEDERBECK. — *Gas und Wasserfach 71, 265—268; 297—303; 320—325; 338—345 (1928).*

Temat ten opracowali autorzy szczegółowo. Bezpostaciowy węgiel sporządzono trzema metodami, a mianowicie 1) działaniem metalicznego sodu na węglan baru przy 550°, 2) działaniem chloru na terpentynę poniżej 600° i 3) przez cieplną dyssocjację metanu w obecności platynowanej porcelany, jako katalizatora, poniżej 600°.

Półkoksy sporządzono z 4 różnych węgli kam. w małym tygielku w temp. 400, 500, 600, 700, 800 i 900°. Przy pomiarach autorzy posługiwali się pionowym piecykiem elektrycznym i wodnym kalorymetrem.

Krzywa ciepła właściwego przy węglu bezpostaciowym 1) i 2) podnosi się stromo do 500°, a przy węglu 3) do 700°, poczem do 1150° z bardzo słabym wzrostem przechodzi w krzywą ciepła właściwego grafitu.

Prawdopodobnie sposób wiązania węgla przed jego wydzieleniem z danego związku wpływa na budowę utworzonej cząsteczki węglowej. Niewątpliwy jest natomiast wpływ temperatury na wytworzony węgiel bezpostaciowy.

Przy badaniu półkoksu okazało się, że im niższa była temp. ich wytwarzania, tem wyższe jest ich ciepło właściwe, oraz, że przy wszystkich temperaturach ciepła właściwe są wyższe od ciepła właściwego koksu z tego samego węgla wytworzonego w temp. wysokiej. Dopiero przy 975—1025° poczynają być one identyczne. Półkoksy z węgli silnie gazowych mają ciepła właściwe wyższe niż z węgli ubogich w gaz, czyli ciepła wł. są odwrotnie proporcjonalne do wydajności koksu. Ciepła wł. czystej substancji koksowej wszystkich półkoksów badanych węgli są stałe w granicach 550—900° i wynoszą $0{,}3825 \pm 0{,}0025$. Ciepła właściwe wszystkich półkoksów wytworzonych poniżej 550° są tem większe, im bardziej zasobny w gaz był dany węgiel i im niżej leżała temp. koksowania. W pracy pomieszczono 20 rys. schematycznych, 2 fotografje i 9 tabel. *J. D.*

Równoczesne usuwanie amonjaku i połączeń siarkowych z gazu węglowego. — H. BÄHR. — *Gas u. Wasserfach 71, 169—173, 204—210 (1928).*

Autor omawia ogólnie zasady najważniejszych metod usuwania amonjaku i połączeń siarkowych z gazów węglowych, a mianowicie K. Burkheisera, „Gesellschaft für Kohlentechnik", Waltera Felda. Następnie zajmuje się nową metodą katalityczną, przy której H_2S przemienia się na SO_2 i wiąże się z amonjakiem na siarczyn. Siarczyn zaś utlenia się katalitycznie na kwas azotowy. W rozprawie opisano dwa zakłady urządzone w celu wypróbowania tej metody w skali półtechnicznej. Pierwszy z zakładów o 300 m^3 produkcji na godzinę nie okazał się dobry, natomiast drugi, o produkcji 100 m^3 pracował prawie bez zarzutu. Autor twierdzi, że użyte katalizatory nie ulegały zniszczeniu ani pod wpływem benzolu ani amonjaku, ale nic nie mówi o naturze samych katalizatorów. Są one dostatecznie trwałe i nadają się do ruchu fabrycznego. Cyjan z gazu przeważnie przeistacza się na amonjak i tworzy siarczyn.

Otrzymany produkt składa się w głównej części z siarczynu amonowego i zależnie od warunków, z różnych ilości siarczanu amonowego oraz wody. Może także zawierać tiosiarczan amonowy. Według wywodów autora nowy sposób w rentowności przewyższa dawniejsze o 25—50%. W treści 6 schematów, 2 fotografje, 5 tabel. *J. D.*

[1]) Glückauf, **63**, 1809 (1927); Stahl u. Eisen **48**, 73 (1928), Przemysł Chem. **12**, 379 (1928).

O mechanizmie spalania się gazu w płomieniu Bunsena. — F. HABER. — *Gas u. Wasserfach, 71, 278—280 (1928).*

Na podstawie badań widmowych główny mechanizm spalania się wodoru można ująć w następujący schemat:

$$O_2 = 'O_2$$
$$'O_2 + H_2 = 2\,OH$$
$$OH + H_2 + HOH + H$$
$$OH + H = H_2O$$

Przy płomieniu tlenku węgla, obok reakcyj suchych

$$O_2 = 'O_2$$
$$'O_2 + CO = CO_2 + O$$
$$O + CO = CO_2$$

wybitną mają rolę reakcje mokre

$$CO + OH = CO_2 + H$$
$$H + H_2O = OH + H_2$$

które prowadzą do spalania się wodoru cząsteczkowego.

Charakterystyczne wstęgi widmowe występujące przy spalaniu się węglowodorów pochodzą od dikarbonu (C_2) i metinu (CH). Także i tu, podobnie jak przy spalaniu CO, występują widma hydroksylu, gdyż bierze on udział w utleniającej odbudowie poszczególnych związków. Z energetycznych stosunków reakcyj można wyciągnąć szereg wniosków zarówno co do występujących związków, jak i natury płomienia. *J. D.*

Odpylanie i usuwanie mgły z gazów zapomocą elektrofiltrów. — C. HAHN. — *Gas u. Wasserfach, 71, 269—276 (1928).*

Autor omawia urządzenia elektrofiltrów, zwłaszcza zakładów Siemens-Schuckerta. Zalety tych filtrów polegają na małem zużyciu energji i doskonałem oczyszczaniu. Opór przy przepływie gazów jest nieznaczny. Ważne jest to, że pył oddziela się na drodze suchej. Możliwe jest również oczyszczanie gazów gorących, do 500°. Przy małej stracie energji sprawność jest duża, a dozór jest prosty. Opis objaśniono rysunkiem schematycznym i 9 fotografjami. *J. D.*

Zastosowanie węgla aktywnego w przemyśle gazowniczym. — A. ENGELHARTD. — *Gas u. Wasserfach 71, 290—297. (1928).*

Według autora przyczyny aktywności węgla są czysto fizyczne, sądzi on bowiem, że pary i gazy zatrzymują się między cząsteczkami węgla przy pomocy sił włoskowatości. Zastosowanie na skalę techniczną objaśnione jest opisem otrzymywania benzolu z gazu węglowego i gazoliny z gazu ziemnego.

O wybitnych własnościach katalitycznych węgli aktywnych świadczy utlenianie siarkowodoru na siarkę. Objaśniono to na przykładzie zakładów w Leuna, gdzie w ten sposób oczyszczają gaz od siarki. W treści 7 rysunków schematycznych i 9 fotografij.

J. D.

9. Technologja barwników i wielkiego przemysłu organicznego.

Z. PUŁAWSKI.

POSTĘPY W DZIEDZINIE BARWNIKÓW.

I. Ruch przemysłowy w dziedzinie barwników kadziowych.

Dla uzupełnienia danych, dotyczących postępów naukowych i technicznych w dziedzinie barwników, opisanych w części II-ej sprawozdania, podaję nieco danych, jakie udało się zebrać, a dotyczących ruchu przemysłowego w tym samym okresie, w grupie barwników kadziowych.

Naogół w dziedzinie ekonomicznej postępy w grupie barwników kadziowych są znaczne. Można tu zauważyć kilka zjawisk, zasługujących na podkreślenie. Przedewszystkiem widać we wszystkich prawie krajach, jakie zajmują się produkcją barwników, dążenie do produkowania możliwie dużej ilości barwników kadziowych i do wyemancypowania się od dotychczasowych źródeł importu. Japonja np. wydała w r. 1925 uchwałę, ofiarowującą subwencję 1 miljona jenów dla producentów niektórych barwników w liczbie 20 marek, wśród których widzimy błękit indantrenowy *RS* („Tiba" 1926 151). Włochy starają się rozszerzyć produkcję indyga syntetycznego do skali około 1,400.000 *kg* produkcji rocznej („Census of dyes 1926" Washington 1927).

W całym szeregu innych krajów widać usiłowania umieszczenia na rynku wewnętrznym krajowych marek barwników kadziowych. Jednak nigdzie wzrost przemysłu barwników kadziowych nie jest równie imponujący, jak w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej. Poniższa tabelka porównawcza obrazuje stan przemysłu barwników kadziowych w Stanach Zjed. w latach 1914 i 1920—1926. Dane podane są w funtach amer. (1 funt = 453 gramy).

Barwniki kadziowe, oprócz indyga. Produkcja, import i konsumcja w Stanach Zjednoczonych.

	Produkcja funtów	Import funtów	Konsumcja funtów
1914	. . . . . .	1,945.304	1,945.304
1920	1,159.868	716.363	1,921.231
1921	345.152	1,045.370	1,390.522
1922	1,075.992	1,548.519	2,624.511
1923	1,766.383	1,207.554	2,973.937
1924	1,821.319	1,493.851	3,315.170
1925	2,608.361	2,418.842	5,027.203
1926	4,030.421	1,845.208	5,875.629

Widzimy z tego, że Stany Zjednoczone w roku 1914 nie produkowały ani jednego funta barwników kadziowych a swe zapotrzebowanie pokrywały całkowicie importem. Był to głównie import niemiecki. Obecnie konsumcja barwników kadziowych wzrosła kilkakrotnie. W znacznej jej części bo około

70% jest ona pokryta przez produkcję krajową. Resztę pokrywa import zagraniczny. Jedne źródła statystyczne jako przeważającego importera podają Niemcy, i w niewielkim procencie Szwajcarję. Scisłe dane, jakie miałem w ręku za maj 1926 określają, że 60% importu do Stanów przypada na Niemcy, 28% na Szwajcarję, 3% na Anglję i 1% na Francję. („Tiba" 1926).

Ten wzrost produkcji barwników kadziowych w Stanach Zjednoczonych jest stały.

Stany Zjednoczone w roku 1926 wyprodukowały ogółem 29,731.951 funtów barwników kadziowych, z czego 25,701.530 funtów indyga syntetycznego i 4,030.421 funtów innych barwników kadziowych oprócz indyga. Produkcja barwników kadziowych stanowi 33.79% wyszystkich barwników wyprodukowanych. Produkcja indyga syntetycznego — 29.21% całej produkcji barwników.

W ten sposób Stany Zjednoczone w ostatnich latach jako producent indyga wybiły się na stanowisko równorzędne z dotychczasowym głównym producentem w tej dziedzinie t. j. z Niemcami. Niemcy w roku 1926 wyprodukowały około 27,000.000 funtów indyga syntetycznego i naturalnego. Tak samo jako eksporter indyga syntetycznego Stany Zjednoczone są dziś równie poważnym czynnikiem jak Niemcy. W obecnych czasach głównym, dominującym odbiorcą indyga są Chiny. Inne rynki są w porównaniu z chińskim pod względem cyfrowym znikome. Z wyprodukowanych przez siebie, około 25,000.000 funtów indyga syntetycznego Stany Zjednoczone konsumowały około 7,000.000 funtów u siebie, zaś do Chin eksportowały około 18,000.000 funtów. W tym samym czasie Niemcy oksportowały do Chin około 19,000.000 funtów indyga syntetycznego. Inni eksporterzy indyga synt. do Chin, stoją cyfrowo znacznie niżej: Szwajcarja około 3,000.000 funtów, Anglja około 2,000.000 funtów, reszta państw ilości znikome. W tej więc dziedzinie Ameryka osiągnęła wkrótce stanowisko równorzędne z Niemcami. O rynek indygowy chiński toczy się obecnie zacięta walka pomiędzy Niemcami, Stanami Zjednoczonemi i Japonją, w której Ameryka działa najenergiczniej. Niemcy byli zmuszeni obniżyć w Tsientsinie ceny na indygo o 20%. („Tiba" 1926).

Wszystkie kraje a głównie Szwajcarja przeżyły w eksporcie indyga do Chin w roku 1926 pewien, zdaje się wywołany wypadkami politycznymi, kryzys. Eksport spadł o 43% w stosunku do poprzedniego roku, produkcja Stanów Zjedn. spadła o 12% w stosunku do poprzedniego roku.

Za to ceny na indygo spadały stale. Cena za funt indyga wynosiła w roku 1924 — 21.8 centów, w roku 1925 — 15.6 centów, w roku 1926 — 12.8 centów, czyli około 28 centów za 1 *kg*, rzecz prosta ceny to znacznie niższe od cen w roku 1913. (W r. 1917 — 1.42 dolara za funt).

Stały wzrost produkcji barwników kadziowych w Stanach Zjedn. widzimy w grupie barwników innych oprócz indyga. Tu produkcja w roku 1926 jest o 54% większa niż w roku 1925 a o 97% większa niż w roku 1924.

Równolegle do wzrostu produkcji wzrastał popyt na barwniki kadziowe, tak, że konsumcja musiała jeszcze posługiwać się importem. Jednak import maleje corocznie. Z wszystkich barwników importowanych Stany Zjednoczone najwięcej bo 40% importowały właśnie barwników kadziowych. Reszta importu wykazuje w barwnikach alizarynowych 10%, kwasowych 16%, bezpośrednich 17% innych (siarkowe, zasadowe i t. d.) razem 14%.

W Stanach Zjednoczonych corocznie zjawia się wiele marek barwników kadziowych, produkowanych w kraju po raz pierwszy. Wzrost znaczenia barwników kadziowych w przemyśle tekstylnym jest stały i bardzo znaczny. Konsument amerykański nie zraża się dość wysoką ceną barwnika kadziowego, stara się go zato stosować ekonomicznie.

Na rynku włókienniczym wyczuwa się stale popyt na wyfarbowania trwałe [1]). W celu skontrolowania istotnej trwałości oferowanych marek barwników kadziowych i racjonalnego ich mianownictwa ujawniło się pewne działanie zrzeszeń zawodowych i instytucyj naukowych.

Trudności związane z rozwijaniem tej tak skomplikowanej gałęzi produkcji są szczęśliwie pokonywane, jeśli sądzić ze źródeł amerykańskich. Pewną ochładzającą rafleksję na amerykański optymizm rzucają spotykane tu i ówdzie w prasie technicznej wiadomości, że np. amerykańska filia szwajcarskiego towarzystwa CIBA rozwija się nader pomyślnie i t. d. Inne znów źródła twierdzą, że nie może ona wytrzymać konkurencji.

Konsumcja barwników kadziowych wzrasta w Stanach Zjednoczonych bezsprzecznie.

Jeżeli chodzi o marki barwników kadziowych, produkowanych w Stanach Zjednoczonych, to po indygu najpoważniejsze miejsce zarówno co do produkcji jak co do sprzedaży zajmuje antracenowy błękit kadziowy *GCD*. Drugie miejsce zajmuje antracenowa żółcień kadziowa *G*. Dalsze poważne pozycje zajmują: antrachinonowy złocisty oranż kadziowy *R*, błękitnawa czerń antrachinonowa *B*, antracenowa zieleń jaspisowa, antrachinonowa zieleń kadziowa *B*, czerń i fiolet 2 *R*, bromoindygo i t. d.

W roku 1926 po raz pierwszy w Ameryce zaczęto produkować następujące marki barwników kadziowych importowanych dotąd z zagranicy: fiolet CIBA *BR*, szkarłat CIBA *G*, czerwień CIBA *R*, oranż indantrenowy *R*, indantrenowa czerwień świetna 3 *B*, bromoindygo 6 *B*, antrachinonowy złocisty oranż kadziowy 4 *R*, róż *B*, czerwień *BN*, czerwonawy fiolet *RRN* i *BNX*, fiolet sulfantrenowy *B*.

Poniżej podaję tabliczkę statystyczną marek główniejszych barwników kadziowych, jakie były importowane do Stanów Zjedn. w roku 1926.

	funty
szkarłat CIBA.	142,785
błękit indantrenowy *GCD* . .	134,832
czerwon. fiolet indantr. *RH*. .	111,779
czerwień CIBA *R*	111,320
czerń Helindon do druku *RD* .	75,000
świetne indygo 4 *B*.	65,711

[1]) Wahl **31.** Rev. gen. mat. color., 408 (1926).

żółcień indantrenowa *G* . . .	63,326
indantrenowy oranż złocisty *G*.	60,094
indantrenowy oliw *R*	56,114
fiolet CIBA *R*	55,104
brunat indantrenowy *G*. . . .	54,420
indantrenowy oranż złocisty *R* .	53,826
antraflawon *GC*	41,002
brunat indantrenowy *R*. . . .	37,111
żółcień Cibanonowa *R*	34,830
świetne indygo *B*.	32 920
róż indantrenowy *B*	32,542
ciemny błękit indantrenowy *BO*.	27.932
róż CIBA *BG*	27,326
brunat hydronowy *G*, *R* . . .	23.690

Indygosole szwajcarskie i niemieckie, jak również szkockie Soledony znajdujące się na rynku mniej więcej od roku 1924 obejmowały niewielką ilość marek w odcieniach czerwonym, oranżowym, żółtym, szkarłatnym, różowym, fioletowym i czarnym, produkowanych w ilościach handlowych. Scottish Dyes produkowały seledynową zieleń jaspisową, pochodną kaledońskiej zieleni jaspisowej (Caledon jade green). Stosunek przemysłu do nich określić można jako życzliwą rezerwę, przepowiada im się w Ameryce wielką przyszłość, ale uzależnia się ją od obniżenia na nie cen, dotychczas zbyt wysokich.

Równie szczegółowych danych, dotyczących innych krajów nie mam pod ręką. Pocieszam się tem, że nader szczegółowe zestawienia ekonomiczne, przemysłu barwników, ogłaszane stale przez „Revue generale de matieres colorantes" również bardzo szczegółowo charakteryzują przemysł barwników kadziowych w kilku zaledwie krajach, jak np. właśnie w Stanach Zjedn., zaś gdy chodzi o Niemcy, Francję, Szwajcarję nie podają żadnych prawie danych szczegółowych.

Widocznie i dla tak poważnego sprawozdawcy ekonomicznego, jakim jest M, A. Wahl, zdobycie danych statystycznych tak przecie pouczających, jak szczegółowe statystyki produkcji i eksportu poszczególnych marek barwników kadziowych w takich np. Niemczech nastręczało trudności nie do pokonania.

Ograniczam się do podania ogólnych cyfr przemysłu barwnikarskiego w poszczególnych krajach, mających znaczenie, takie dane jakie w dziale kadziowym mogłem zebrać w stosunku do indyga syntetycznego. W Niemczech w roku 1926 kapitał I. G. został podniesiony do wysokości 1,100.000.000 mk., lecz nadwyżki użyto nie na przemysł syntetyczny organiczny, tylko na produkcję związków azotowych, tudzież na produkcję paliwa płynnego metodą Bergiusa. Ogólny eksport z Niemiec barwników wynosił w r. 1926 około 36,000.000 *kg*, co wykazuje zwyżkę 6% wartości i 8% wagi nad rokiem poprzednim, stanowi jednak tylko 91% wartości eksportu z roku 1913, zjawisko zrozumiałe wobec obniżenia się cen. We wszystkich krajach wobec wyraźnej nadprodukcji barwników, wynoszącej według niektórych ekonomistów nawet około dwóch razy więcej niż konsumcja, wre walka konkurencyjna polegająca na możliwie wielkiem obniżaniu cen. Przykład tej walki podałem mówiąc o indygu. Niektórzy fabrykanci indyga twierdzą, że przy obecnych cenach zysk z indyga prawie spada do zera Niemcy silnie odczuwają tę walkę konkurencyjną, doprowadzającą pewne działy ich przemysłu do zastoju, zwłaszcza, że wchodzi tu często w grę walka polityczna. Niemcy dzięki korzystnem porozumieniom zawartym w tym czasie ze swoimi klijentami (Francja, Japonja) jednak przezwyciężyli trudności i kryzys z roku 1925 już w roku 1926 minął. W r. 1926 eksport indyga syntetycznego z Niemiec wyniósł około 36,000.000 funtów ang. co w porównaniu z 1925 jest spadkiem. Spadł również eksport indyga do Chin, ale zato do Indji oraz Japonji wzrósł. Nie wszystkim wiadomo, że Niemcy również importują do siebie znaczne ilości barwników, mianowicie około 3,000.000 *kg*, z czego około 1 miljona *kg* sprowadzają ze Szwajcarji, będącej ich głównym importerem w dziale barwników.

Francja produkowała w roku 1926 ogółem 15,590.000 *kg* barwników, t. j. o 1,850.000 *kg* więcej niż w r. 1925. Produkcja w r. 1924 wynosiła 14,952.000 *kg*.

W roku 1926 całkowita produkcja barwników kadziowych wynosiła 4,286.975 *kg* czyli około 27% całości. Główną pozycję stanowi tu indygo. W r. 1924 Francja produkowała 4,668.000 *kg* barwników kadziowych, w r 1925 3,960.000 *kg*, wzrost produkcji przypisują obniżeniu się franka.

Anglja eksportowała 737.700 *kg* indyga suchego i 1,389.000 *kg* indyga w paście.

Anglja importowała w roku 1926 4,237.296 funtów ang. barwników wszystkich grup, eksportowała zaś 7,314.608 funtów, w czem 2,300.496 funtów indyga synt., do Chin 2,099.999 funtów indyga synt. Na rynku angielskim również jest popyt na barwniki trwalsze, choćby były droższe.

Szwajcarja, która jest po Niemczech i Stanach Zjednoczonych najpoważniejszym producentem barwników z kadziowymi na czele, eksportowała w r. 1926 około 14,000.000 *kg* barwników, importowała zaś około 1,000.000 *kg*. Eksport indyga ze Szwajcarji wyniósł około 2,300.000 *kg*.

Do Chin Szwajcarja eksportowała 3,700.000 funtów ang., zajmuje więc najpoważniejsze stanowisko wśród mniejszych importerów indyga do tego kraju.

Japonja importowała w roku 1926 6,740.000 funtów barwników, gdy w roku 1925 17,000.000 funtów. Indyga importowała około 2,000.000 funtów. Niektóre źródła określają ogólny import Japonji na 2,486.037 *kg*, w czem indyga 990.081 *kg* zaś innych barwników kadziowych 92.252 *kg*.

Co do wysokości subwencji udzielonej producentom 20 najważniejszych marek barwników, to różne źródła określają różnie jej wysokość, sięgającą jakoby 4,000.000 jen. Faktem jest, że w r. 1926 produkowano z tych marek w Japonji dopiero 7. Niemcy zawarły dogodną dla siebie umowę na import barwników do Japonji.

Chiny znane są głównie jako wielki odbiorca i to szczególnie indyga. W Chinach widać pewien postęp polegający na wzroście zainteresowań nowszymi barwnikami. Barwniki rozpuszczalne w wodzie są tu coraz więcej poszukiwane. Co do produkcji

barwników syntetycznych w Chinach, nie udało mi się zebrać jakichkolwiek wiadomości, choć nader poważni ekonomiści sygnalizują ogromny rozwój w tym kraju wszelkich gałęzi nowoczesnego przemysłu, z metalurgiczną i tekstylną na czele. Jeśli można sobie pozwolić na wnioski ogólne z wyżej wymienionych danych to widać z nich, że w produkcji barwników wogóle, a kadziowych w szczególności istnieją obecnie tylko dwie istotne potęgi prawie równorzędne t. j. Niemcy i Ameryka. One to toczą walkę konkurencyjną ze sobą na głównych rynkach zbytu. Niemcy wobec rozwoju przemysłu barwnikarskiego w innych krajach rezygnują z monopolu w tej dziedzinie i mimo nader intensywnej działalności twórczej w dziale barwników, punkt ciężkości swej uwagi przenoszą do innych nowych działów przemysłu chemicznego.

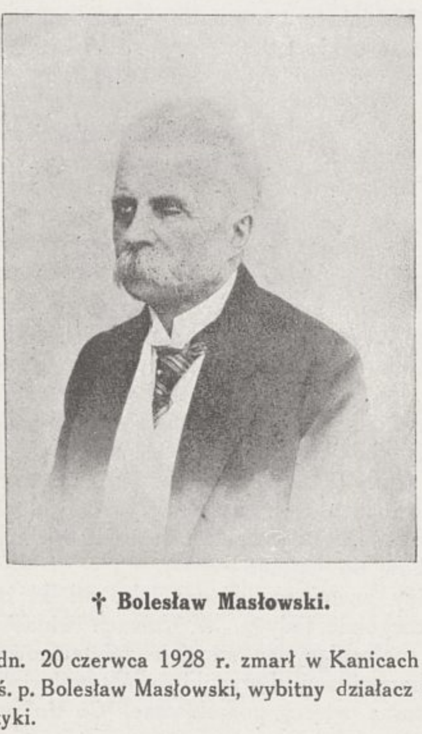
Ameryka obecnie jest w fazie potężnego i prędkiego rozwoju. Słabą stroną jej przemysłu barwnikarskiego był dotychczas dość niski poziom naukowy w tym kraju, jednak jest bardzo możliwe, że i ta słaba strona wobec przysłowiowej energji amerykanów zostanie wzmocniona. W chwili obecnej Niemcy górują wiedzą, Ameryka zaś kapitałem, który w sposób dość intensywny penetruje i do Niemiec. Najbliższe lata wskażą, jaki będzie rezultat tej konkurencji. Wszystko zdaje się zapowiadać supremację Ameryki nad światem.

Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

Wiadomości bieżące.

OD REDAKCJI. Od niniejszego zeszytu podpisuje pismo nasze również p. Dr. Lech Suchowiak, jako sekretarz redakcji, który funkcję tę pełni w „Przemyśle Chemicznym" od września 1920 roku.

II-gi Zjazd chemików polskich odbędzie się w Poznaniu 2—4 lipca 1929 roku. Podczas Zjazdu czynne będą 4 Sekcje: 1. Chemji nieorganicznej i fizycznej. 2. Chemji organicznej i biologicznej. 3. Technologiczna. 4. Pedagogiczna. Czas przemówień referentów prac — maks. 15 minut, łącznie zaś z dyskują — 25 min. Ostateczny termin zgłaszania referatów na Zjazd — 1 luty 1929 r. Skróty referatów wraz z zaznaczeniem Sekcji, na której mają być wygłoszone, uprasza się nadsyłać pod adresem: Sekretarjat Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, Politechnika, Polna 3.



† Bolesław Masłowski.

W dn. 20 czerwca 1928 r. zmarł w Kanicach na Morawach ś. p. Bolesław Masłowski, wybitny działacz na polu kolorystyki.

Urodzony w r. 1851 we Włodawie, ziemi Kaliskiej, wykształcenie średnie otrzymał w gimnazjum w Kaliszu, a po ukończeniu kursów farmaceutycznych w Warszawie, wyjechał na studja uniwersyteckie do Heidelbergi, gdzie między innemi słuchał wykładów słynnego prof. Bunsena. Powołany do wojska w okresie kampanji turecko-rosyjskiej, pełni służbę w charakterze sanitarjusza i opuszcza wojsko w randze majora. Z kolei wyjeżdża na studja do Miluzy, gdzie pracuje pod kierownictwem znanego chemika-kolorysty prof. E. Noeltinga.

Gdy w r. 1881 po ukończeniu studjów zapragnął pracować w przemyśle polskim, napotkał na wielkie trudności. Wybitniejsze stanowiska techniczne były wszędzie zajęte przez cudzoziemców, a właściciele przedsiębiorstw sceptycznie zapatrywali się na możliwość powoływania młodych inżynierów Polaków.

Dla przełamania przeszkód ś. p. Masłowski wstąpił do farbiarni Tow. Akc. „Zawiercie" jako prosty robotnik. Pracowitością i energją zdobywa sobie takie uznanie, że już po 2-ch miesi cach zostaje kierownikiem drukarni perkalików, a po 3-ch latach dyrektorem techniczno-administracyjnym całego przedsiębiorstwa, zatrudniającego kilka tysięcy robotników.

Na tem stanowisku pozostaje do 1891 r., rozwijając nadzwyczaj płodną techniczną i obywatelską działalność. Powołał on wówczas na stanowiska swych pomocników szereg młodych chemików, którzy udoskonaliwszy się pod Jego wpływem, odegrali później wydatną rolę w przemyśle włókienniczym. Do najwybitniejszych w tej plejadzie kolorystów należą: S Lipkowski, T. Markowski, A. Szeunert, S. Kopeć i nieżyjący już: I. Bendetson i L. Margulies.

W r. 1891 rozpoczyna się okres pracy zagranicą. Ś. p. Masłowski zajmuje posady kolejno w Niemczech, Rosji, Czechach; wreszcie w r. 1904 obejmuje stanowisko dyrektora fabryki w Kanicach na Morawach, gdzie jest czynny do ostatniej chwili swego pracowitego życia.

Wielkie zdolności, nieugięty charakter, gorąca miłość Ojczyzny były wybitnemi cechami Zmarłego, a jednocześnie czynnikami twórczemi w Jego życiu.

Cześć Jego pamięci!

Stypendjum im. Inż. Walerego Dydejczyka. Chcąc uczcić pamięć i zasługi Zmarłego, Wydział Izby Pracodawców w Przemyśle Naftowym w Borysławiu uchwalił wstawić do budżetu na r. 1929 kwotę 1.800 zł. jako stypendjum Jego imienia dla jednego studenta wyższej uczelni.

Skład Rady Administracyjnej „Polminu" po ostatnich zmianach jest następujący: Z Min. P. i H.: nacz. wydz. wielkiego przemysłu p. Benedek, nacz. wydz. nafty p. inż. Friedberg, dyr. dep. org. p. Józef Kożuchowski, szef. sekr. p. Czesław Peche, pozatem generał inż. Litwinowicz, dowódca O. K. Grodno, dyr. dep. Min. Skarbu p. S. Starzyński i radca prawny Prez. Rady Ministrów p. J. Piętak.

IV. Międzynarodowy Kongres Naukowej Organizacji odbędzie się w Paryżu w dniach 19—23 czerwca 1929 r. pod przewodnictwem p. A. Tardieu, Min. Rob. Publ., a pod protektoratem G. Doumergue'a, Prezydenta Republiki Francuskiej, oraz R. Poincaré'go, Prezesa Rady Ministrów, tudzież ze strony nauki Prof. Henryka Le Chatelier. Zjazd organizują: Międzynarodowy Komitet Naukowej Organizacji, Międzynarodowy Instytut Naukowej Organizacji, Komitety Narodowe poszczególnych krajów. Prace Kongresu podzielone będą na sześć Sekcyj, któremi są: 1. Sekcja przemysłowa (produkcja); 2. Sekcja rolna (produkcja); 3. Sekcja handlowa (wymiana i transport); 4. Sekcja administracji państwowej i prywatnej; 5. Sekcja gospodarstwa domowego; 6. Sekcja ogólna. Sekcje będą podzielone na odpowiednie podsekcje do omawiania poszczególnych zagadnień. Referaty należy zgłaszać do dnia 20 stycznia 1929 r. do Polskiego Komitetu Naukowej Organizacji w Warszawie, Mokotowska 51—53. P. K. N. O. wydał odpowiedni cyrkularz Nr 1, który zawiera prócz wszystkich warunków uczestnictwa, również szczegółowe uwagi w sprawie referatów z podaniem dokładnego podziału na sekcje i podsekcje, oraz uwagi godnych tematów.

„Royal Dutch" buduje fabrykę amonjaku syntetycznego. Mianowicie jedna z firm trustu, Bataafsche Petroleum Maatschappij buduje, ją przez hutę w Yelsen i to podług metody Uhde. Jest to ta sama metoda, którą stosują z dobrym skutkiem gwarectwa „Mont-Cenis" i „Hibernia" w zagłębiu Rury. Powiadają, że „I. G. Farbenindustrie A. G." ma zamiar wytoczyć proces wynalazcy Uhdemu o naruszenie patentów. „Royal Dutch" jest jednak przekonana, że w tym wypadku I. G. poniesie porażkę.

Chemical Abstracts referują obecnie ponad 1.300 czasopism chemicznych i technologicznych, wychodzących w różnych językach. W roku 1927 dały one 32.909 referatów, w tem 7.872 ref. patentów; jest to o 3.700 więcej aniżeli w roku 1926.

Na zjeździe chemików amerykańskich w St. Louis, dyrekcja wydawnictwa wezwała przemysł amerykański do zabezpieczenia bytu pisma przez zagwarantowanie sumy 50.000 dolarów rocznego dodatku (do sum dostarczanych dotąd przez American Chemical Society), a pozatem do zebrania funduszu żelaznego, którego odsetki służyłyby rozwojowi pisma.

Na to wezwanie Chemical Foundation Inc. zagwarantowała 50.000 dol. rocznie przez lat pięć, a Allied Chemical & Dye Corp. 10.000 dol. rocznie, również przez lat pięć. Najmniejsze zobowiązanie wynosiło 500 dol. rocznie.

Na tej podstawie opracowany budżet wydawnictwa wynosi obecnie 110.000 dol. na samo pismo, zaś 50.000 dol na przygotowanie rocznych i dziesięcioletnich dokładnych spisów do niego. Ostatni roczny spis autorów, przedmiotów i wzorów, wykazywał 150.000 pozycyj. Wobec tak skutecznego poparcia nie jest dziwnem, że Chemical Abstracts mogą utrzymać prenumeratę swoją na wyjątkowo, jak na amerykańskie stosunki, niskim poziomie.

Książki nadesłane do redakcji.

Dr. Paul Karrer: Lehrbuch der organischen Chemie. Lipsk 1928. Nakł. Georg Tieme. 884 + XXII stron dużej ósemki.

Autor jest profesorem uniwersytetu w Zurychu i z wykładów uniwersyteckich, nieco rozszerzonych, powstał omawiany podręcznik. Niepohamowany wzrost liczby związków organicznych, nakazuje szczególną troskliwość przy podawaniu tego materjału uczącym się. Autor położył nacisk na opis syntezy poszczególnych związków podając zarazem o ile możności dowody ich konstytucji i konfiguracji. Z tego względu także i problemy stereochemiczne zyskały w książce pokaźne miejsce. Podział ogólny jest zwyczajny: na alifatyczne, karbocykliczne i heterocykliczne związki, z małemi tylko wyjątkami.

Dużo miejsca poświęcił autor również ciałom pochodzenia naturalnego. 32 tablice, podające ważniejsze stałe i cyfry dotyczące przemysłu organicznego, jak również i wiele innych ciekawych faktów, dopełniają dzieła, które uczącym się, a również i nauczającym wielkie odda usługi. *L. S.*

Prof. Dr. Stanisław Pilat: Technologja nafty i gazu ziemnego. Lwów 1928. Nakład wspólny Koła Chemików i Związku Żydowskich Studentów politechniki lwowskiej, stron 137 w dużej ósemce.

Jest to skrypt opracowany podług wykładów profesora na wydziale chemicznym politechniki lwowskiej. Mimo to należy powitać ukazanie się w druku powyższych wykładów. Omawia w nich autor pochodzenie ropy naftowej, jej skład chemiczny, podział rop, ich analizę techniczną, przeróbkę ropy, m. i. odwodnienie, usuwanie emulsyj, różne postaci destylacji, kraking, wreszcie przeróbkę produktów.

Ostatnie rozdziały poświęcone są technologji gazu ziemnego.

Wykład jest niezmiernie jasny, zwięzły i zdecydowany. Zewsząd przebija wielkie praktyczne doświadczenie autora. Przy czytaniu tego skryptu budzi się w nas pragnienie, że może doczekamy się rozszerzonego wydania pióra znakomitego autora.

Drukarnia mimo dobrego papieru, niestety nie wywiązała się należycie ze swego zresztą łatwego zadania.

Dr. Emil Müller: Chemie und Patentrecht. Berlin 1928. Nakł. Verlag Chemie, str. 127, 8^0, cena: 7 marek.

Autor, który jest chemikiem, rzecznikiem patentowym,

omawia wyjątkowe ujęcie, jakiego problemy patentowe chemiczne doznały w ustawodawstwie i praktyce niemieckiego urzędu patentowego, tudzież najwyższego sądu Rzeszy.

Kiedy materjał uważa się za otrzymany drogą chemiczną? kiedy fizyczną? czy istnieje wogóle taka granica? czy wobec tego stopy metali można chronić patentem? Kiedy sposób otrzymania jest określony? Czy należy chronić wytwarzanie materjałów, czy też ich zasto owanie? Czy patent chemiczny chroni równocześnie powstające produkty uboczne? Czy można chronić metody analityczne? Co prawo patentowe rozumie przez nowe ciało? co przez środki spożywne i używki? Jak ogranicza prawo ochronę środków leczniczych? Czy można chronić efekt terapeutyczny? Oto pytania, które rzuca autor i na które odpowiada.

Odpowiedź poparta jest obficie dosłownemi cytatami wyroków i motywów sądów i urzędu patentowego. Mimo tej formy komentarza prawniczego, trudności dla nieprawników rzecz nie przedstawia. *L. S.*

Patenty Polskie

z dziedziny technologji chemicznej za rok 1928.

Gazy. Kl. 12.

Gazy i pary. Urządzenie do rozdzielania i odzyskiwania — r zapomocą stałych środków pochłaniających. S-té de Recherches et d'Exploitations Pétrolifères. 1928 r. P. P. 9029. e 3

Gazy. Sposób oczyszczania — ów. K. Müller. 1928 r. P. P. 8891. e 2

Gaz. Sposób i urządzenie do odpylania — u. Ateliers J. Hanrez S-té Anonyme i A. Modave. 1928 r. P. P. 8988. e 2

Amonjak. Ulepszenia fabrykacji — u. H. W. Blackburn. 1927 r. P. P. 8143. k 3

Amonjak. Ulepszenia fabrykacji — u. H. W Blackburn. 1927 r. P. P. 8144. k 3

Amonjak. Sposób wytwarzania syntetycznego — u. S-té d'Études Minières et Industrielles. 1928 r. P. P. 8319. k 3

Amonjak. Sposób syntetycznego otrzymywania — u z pierwiastków. F. Uhde. 1928 r. P. P. 8897. k 3

Amonjak. Sposób wydzielania — u z gazów i mieszanin gazowych, zawierających amonjak. F. Uhde. 1928 r. P. P. 8898. k 3

Wodór. Sposób oczyszczania — u. Gewerkschaft der Steinkohlenzeche Mont-Cenis. 1928 r. P. P. 9290. i 1

Wodór. Sposób wyodrębniania — u z mieszanin gazowych. W. Dominik. 1927 r. P. P. 8182. e 3

Wodór. Sposób otrzymywania — u przez rozkład węglowodorów nasyconych lub nienasyconych albo zawierających węglowodory mieszanin gazowych. R. Battig. 1927 r. P. P. 8218. i 1

Wodór. Sposób otrzymywania — u przy frakcjonowaniu gazu z pieca koksowego. R. Battig 1927 r. P. P. 8219. i 1

Mieszanina azotowo-wodorowa. Sposób wytwarzania — ej do amonjaku syntetycznego pod wysokiem ciśnieniem. Verein für Chem. u. Metallurg. Produktion. 1928 r. P. P. 8783. k 3

Azot i aceton. Sposób odzyskiwania — u z wywaru, melasu i pozostałości podobnych. Les Nouvelles Industries Chim. S-té Anonyme. 1928 r. P. P. 8594. k 4

Tlenki azotu. Sposób otrzymywania — u zapomocą katalitycznego utleniania amonjaku tlenem lub zawierającemi tlen mieszaninami. J. W. Cederberg. 1928 r. P. P. 8648. i 26

Kwas węglowy. Sposób redukcji — go na tlenek węgla w gazach, zawierających kwas. F. M. Wiberg. 1928 r. P. P. 8766. i 34

Przyśpieszanie reakcyj. Sposób — j, zachodzących między fazą płynną i gazową. W. Dominik. 1927 r. P. P. 8183. g 1

Frakcjonowanie. Sposoby oraz przyrządy odpowiednie do — ia mieszanin gazów i par. S. Prus Szczepanowski. 1928 r. P. P. 8271. e 3

Wydzielanie. Sposób — ia zawieszonych w gazach ciał zapomocą elektryczności. Lurgi Apparatebau G. m. b. H. 1928 r. P. P. 8394. e 5

Rozdzielanie mieszanin. Sposób i urządzenie do — gazowych albo mieszanin gazu z parą. H. Blau. 1928 r. P. P. 9292. e 3

Oddzielanie. Sposób elektrycznego — ia dymów, pyłów, bakteryj i in. zawiesin z ich mieszaniny z powietrzem i in. gazami. Chem. Instytut Badawczy. 1928 r. P. P. 8520. e 5

Łączenie. Urządzenie do – ia z wodorem ciał płynnych lub półpłynnych. G. R. Schueler. 1928 r. P. P. 8815. g 4

Ogrzewanie pieców. Sposób — kontaktowych i zawartych w nich materjałów kontaktowych przy syntezie amonjaku. F. Uhde. 1928 r. P. P. 8899. k 3

Wodór. Sposób otrzymywania — u. M. Casale-Sacchi, R. Casale i L. Casale. 1928 r. P. P. 9314. i 1

Reakcje egzotermiczne. Sposób i urządzenie do do wykonywania — ych gazowych, zwłaszcza dla syntezy amonjaku pod wysokiem ciśnieniem. H. Harter. 1928 r. P. P. P. 9325. k 3

Sprężanie gazów, chłodnictwo. Kl. 17.

Sprężarka, zwłaszcza do małych oziębiarek. Gebr. Sulzer A. G. 1927 r. P. P. 8146. a 3

Zimno. Sposób wytwarzania — a. I. Amundsen. 1927 r. P. P. 8214. a 9

Mieszaniny gazowe. Sposób rozdzielania trudno skraplających się — ych podwójnych lub wielokrotnych, zwłaszcza powietrza. R. F. Mewes i R. K. E. Mewes. 1927 r. P. P. 8222. g 2

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
POD ZARZĄDEM KAZIMIERZA FIGWERA